

Präparative, mechanistische und strukturelle
Untersuchungen an Heterocyclen des Bors und
Kationen mit zweifach koordiniertem Bor

Rudolf Staudigl

1981

Präparative, mechanistische und strukturelle Untersuchungen
an Heterocyclen des Bors
und
Kationen mit zweifach koordiniertem Bor

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig - Maximilians Universität
München



vorgelegt
von
Rudolf Staudigl
aus
Neufahrn bei Freising

1 9 8 1

1.Berichterstatter: Prof.Dr.H.Nöth

2.Berichterstatter: Prof.Dr.W.Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 30.6.1981



DISSERTATIONS - UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2809090

Wer die Wahrheit beschreiben
will, Überlasse die Eleganz
dem Schneider.

Albert Einstein

FÜR
Brigitte
und
meine Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1978 bis Dezember 1980 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von

Herrn Professor Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt.

Meinem Lehrer danke ich für seine zahllosen, wertvollen Anregungen, sein ständiges Interesse und für seine jederzeit großzügige persönliche Unterstützung und Förderung.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A <u>Einleitung und Aufgabenstellung</u>	1
Erläuterungen zu den Kapiteln 1 bis 4	6
B <u>Beschreibung der Ergebnisse</u>	8
1 Austausch von Substituenten und Ringgliedern zwischen Heterocyclen des Bors	8
1.1 Reaktionen von Trithiadiborolanen untereinander	10
1.1.1 Reaktionen gleichartig substituierter Trithiadiboro- lane untereinander	13
1.1.1.1 Dimethyl- mit Dimethyltrithiadiborolan	13
1.1.1.2 Dibrom- mit Dibromtrithiadiborolan	14
1.1.1.3 Bis(ethylthio)- mit Bis(ethylthio)trithiadiborolan ...	15
1.1.1.4 Bis(dimethylamino)- mit Bis(dimethylamino)trithia- diborolan	16
1.1.2 Reaktionen von Trithiadiborolanderivaten mit ver- schiedenen Substituenten untereinander	23
1.1.2.1 Dimethyl- mit Dibromtrithiadiborolan	24
1.1.2.2 Dimethyl- mit Bis(ethylthio)trithiadiborolan	25
1.1.2.3 Dimethyl- mit Bis(dimethylamino)trithiadiborolan	26
1.1.2.4 Dibrom- mit Bis(ethylthio)trithiadiborolan	27
1.1.2.5 Dibrom- mit Bis(dimethylamino)trithiadiborolan	29
1.1.2.6 Bis(ethylthio)- mit Bis(dimethylamino)trithiadiborolan	30
1.1.3 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	33
1.2 Reaktionen von Trithiadiborolanderivaten mit anderen Bor-Schwefel- und Bor-Stickstoff-Heterocyclen	39
1.2.1 Reaktionen von Pentamethyl-1.2.4.3.5-triazadiboroli- din (<u>19</u>) mit Trithiadiborolanderivaten	40
1.2.2 Reaktionen von 2.3.4.5-Tetramethyl-1.3.4.2.5-thia- diazadiborolidin (<u>24</u>) mit Dimethyl- und Dibromtri- thiadiborolan	44
1.2.3 Reaktion von 2.3.4.5-Tetramethyl-1.3.4.2.5-thiadiaza- diborolidin (<u>24</u>) mit 2-Brom-1.3.2-dithiaborolan (<u>28</u>) .	50
1.2.4 Umsetzung von Dibromtrithiadiborolan (<u>2</u>) mit 3.4.5-Trimethyl-1.2.4-dithiaaza-3.5-diborolidin (<u>20</u>) .	51
1.2.5 Umsetzung von Dibromtrithiadiborolan (<u>2</u>) mit Tri- methyldiazaborolidin (<u>37</u>)	53

1.2.6	Bildung eines Adduktes aus Trimethyldiazaborolidin (<u>37</u>) und 4.6-Dibrom-1.2.3.5-tetrathia-4.6-diborin	56
1.3	Zusammenfassende Diskussion	57
2	Ligandenaustauschreaktionen an Fünfringheterocyclen des Bors mit Boranderivaten	63
2.1	Reaktionen von Trithiadiborolanen $(YB)_2S_3$ mit Borverbindungen BX_3	64
2.1.1	Umsetzung von Dimethyltrithiadiborolan (<u>1</u>) mit Trimethylboran $[B(CH_3)_3]$	64
2.1.2	Umsetzung von Tribromboran ($^iBBr_3$) mit Dibromtrithiadiborolan ($^{nn}2$)	67
2.1.3	Umsetzung von Bis(ethylthio)trithiadiborolan (<u>3</u>) mit Tris(methylthio)boran	68
2.1.4	Reaktion von Tris(dimethylamino)boran mit Bis(dimethylamino)trithiadiborolan (<u>4</u>)	68
2.1.5	Reaktion von Dimethyltrithiadiborolan (<u>1</u>) mit Tribromboran	71
2.1.6	Umsetzung von Dimethyltrithiadiborolan (<u>1</u>) mit Tris(methylthio)boran	74
2.1.7	Umsetzung von Dimethyltrithiadiborolan (<u>1</u>) mit Tris(dimethylamino)boran	74
2.1.8	Reaktion von Dibromtrithiadiborolan ($^{ii}2$) mit Trimethylboran	78
2.1.9	Reaktion von Dibromtrithiadiborolan ($^{ii}2$) mit Triethylboran	79
2.1.10	Umsetzung von Dibromtrithiadiborolan ($^{ii}2$) mit Tris(methylthio)boran	80
2.1.11	Umsetzung von Dibromtrithiadiborolan ($^{ii}2$) mit Tris(dimethylamino)boran	81
2.1.12	Reaktion von Bis(ethylthio)trithiadiborolan ($^{ii}3$) mit Trimethylboran	82
2.1.13	Reaktion von Bis(ethylthio)trithiadiborolan ($^{ii}3$) mit Tribromboran	83
2.1.14	Reaktion von Bis(ethylthio)trithiadiborolan ($^{ii}3$) mit Tris(dimethylamino)boran	84
2.1.15	Umsetzung von Bis(dimethylamino)trithiadiborolan ($^{ii}4$) mit Trimethylboran	88

2.1.16	Umsetzung von Bis(dimethylamino)trithiadiborolan (<u>i</u> <u>4</u>) mit Triethylboran	89
2.1.17	Reaktion zwischen Bis(dimethylamino)trithiadiborolan (<u>4</u>) und Tribromboran	90
2.1.18	Reaktion zwischen Bis(dimethylamino)trithiadiborolan (<u>i</u> <u>4</u>) und Tris(methylthio)boran	90
2.2	Zusammenfassung der Ergebnisse am Trithiadiborolan-system	92
2.3	Substituentenaustauschreaktionen bei Trithiadiborolan-ähnlichen Systemen	96
2.3.1	Reaktionen von B-S-N-Heterocyclen mit Tribromboran ...	96
2.3.2	Reaktionen von B-S-C-Heterocyclen mit Tribromboran ...	100
2.3.2.1	Umsetzungen von <u>28</u> und <u>55</u> mit Bortribromid	100
2.3.2.2	Umsetzung von <u>54</u> mit BBr ₃	103
2.4	Nachweis und Isolierung von Adduktzwischenstufen	106
2.5	Reaktion von <u>61</u> mit ¹ BBr ₃ : Endoreaktion durch sterische und elektronische Verhinderung des Exosubstituentenaustauschs	111
2.6	Zusammenfassung	114
3	Darstellung und Stabilisierung von 1.2.4.3.5-Trithiadiborolan	116
3.1	Reaktionen von Bis(dimethylamino)trithiadiborolan (<u>4</u>) mit BH ₃ ·THF	118
3.2	Reaktion von Tetrapropyldiboran mit Bis(dimethylamino)trithiadiborolan (<u>4</u>)	120
3.3	Umsetzung von Bis(tetramethylen)diboran (<u>71</u>) mit Bis(dimethylamino)trithiadiborolan (<u>4</u>)	122
3.4	Reaktion von Trithiadiborolanderivaten mit 9-Borabicyclo-[3.3.1]-nonan (<u>73</u>)	123
3.4.1	Umsetzungen von Bis(dimethylamino)trithiadiborolan (<u>4</u>) mit 9-BBN (<u>73</u>)	124
3.4.2	Umsetzung von Dibrom- und Bis(ethylthio)trithiadiborolan, <u>2</u> und <u>3</u> , mit 9-BBN (<u>73</u>)	126
3.5	Trimethylaminaddukte von (HB) ₂ S ₃	127
3.6	Substituentenaustausch zwischen 1.3.2-Dithiaborolan (<u>74</u>) und Bis(dimethylamino)trithiadiborolan (<u>4</u>)	131

4	Substituentenaustauschreaktionen von RBX_2 mit $^i\text{BBr}_3$..	134
4.1	Methylhalogenborane und isoto­penmarkiertes Tribromboran ($^i\text{BBr}_3$)	135
4.2	Phenylhalogenborane und isoto­penmarkiertes Tribromboran ($^i\text{BBr}_3$)	137
4.3	Diethylaminodibromboran mit markiertem Tribromboran ($^i\text{BBr}_3$)	140
4.4	Tris(dichlorboryl)amin mit markiertem Tribromboran ($^i\text{BBr}_3$)	141
5	Röntgenstrukturanalysen von Bor und Schwefel enthal­ten­den Heterocyclen	143
5.1	Struktur von $(\text{BrB})_2\text{S}_4 \cdot (\text{CH}_3\text{B})[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)]_2$	144
5.2	Strukturuntersuchungen an B-Hexathio-substituierten Triborylaminen	147
5.2.1	Kristallstrukturen der Verbindungen <u>88</u> , <u>89</u> und <u>90</u>	147
5.2.2	Molekülstrukturen der Verbindungen <u>88</u> , <u>89</u> und <u>90</u>	148
5.3	Molekülstruktur von 3.4-Dimethyl-5-phenyl-1.3.4.5-thiadiazaborolidin-2-thion (<u>27</u>)	156
5.4	Bindungsabstände zwischen Bor und Schwefel	163
6	Kationen des Bors mit der Koordinationszahl 2	169
6.1	Synthese der Ausgangsverbindungen	173
6.1.1	NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbin­dungen <u>106</u> - <u>109</u>	175
6.1.2	IR-Spektren der Verbindungen <u>106</u> und <u>107</u>	179
6.1.3	Massenspektroskopische Untersuchungen an Tetra­methy­lpiperidinoboranen	180
6.2	Darstellung von Kationen des Typs $\text{R}_2\text{N}=\text{B}^+-\text{NR}_2'$	184
6.2.1	^{27}Al -NMR-Spektren	184
6.2.2	^{11}B -NMR-Spektren	185
6.2.3	^1H -NMR-Spektren	186
6.2.4	^{13}C -NMR-Spektren	189
6.2.5	Infrarotspektren	191
6.2.6	Leitfähigkeitsmessungen	193
6.3	Umsetzungen von <u>106</u> und <u>107</u> mit anderen Lewis­säuren ..	195
6.3.1	Reaktion von <u>106</u> mit CH_3BBr_2	195
6.3.2	Reaktion von <u>106</u> mit BBr_3	196
6.3.3	Umsetzung von <u>107</u> mit AlCl_3	197

6.4	Darstellung von Monoaminobor-Kationen der Koordinationszahl 2	199
6.4.1	Phenyl-tetramethylpiperidino-borkation (KZ 2)	200
6.4.2	Methyl-tetramethylpiperidino-borkation (KZ 2)	203
6.5	Theoretisch-chemische Betrachtungen zur Struktur und Stabilität von zweifach koordinierten Borkationen	206
6.5.1	Konformationen der Kationen	207
6.5.2	Ladungsdichten an den Boratomen	209
6.5.3	Stabilisierungsenergien	211
6.6	Röntgenstrukturanalyse der Verbindung $\text{Me}_2\text{N-B-TMP}^+\text{AlBr}_4^-$	215
6.7	Ausblick	218
7	Experimenteller Teil	221
7.1	Versuche zu Kapitel 1	227
7.2	Versuche zu Kapitel 2	243
7.3	Versuche zu Kapitel 3	279
7.4	Versuche zu Kapitel 4	284
7.5	Experimente zu Kapitel 5	287
7.5.1	Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen $\underline{27}$, $\underline{42}$ und $\underline{88}$ - $\underline{90}$	287
7.5.2	Röntgenstrukturanalyse von $\text{Me}_2\text{N-B-TMP}^+\text{AlBr}_4^-$	296
7.6	Versuche zu Kapitel 6	299
C	<u>Zusammenfassung</u>	307
D	Literaturverzeichnis	
E	Dank	
F	Lebenslauf	

Liste einiger wichtiger Verbindungen mit ihren zugehörigen Nummern:

$\begin{array}{c} \text{S-S} \\ \quad \\ \text{R-B} \quad \text{B-R} \\ \quad \\ \text{S} \end{array}$	R = CH ₃	<u>1</u>	R ₂ N-B(Br)-TMP	R = C ₂ H ₅	<u>106</u>
	R = Br	<u>2</u>		R = CH ₃	<u>107</u>
	R = SC ₂ H ₅	<u>3</u>	R-B(Br)-TMP	R = C ₆ H ₅	<u>108</u>
	R = N(CH ₃) ₂	<u>4</u>		R = CH ₃	<u>109</u>
	R = H	<u>64</u>	R ₂ N-B-TMP ⁺ AlBr ₄ ⁻	R = C ₂ H ₅	<u>111</u>
				R = CH ₃	<u>112</u>
			R-B-TMP ⁺ AlBr ₄ ⁻	R = C ₆ H ₅	<u>121</u>
				R = CH ₃	<u>122</u>

Verwendete Abkürzungen:

R, R'	Alkyl	h	Stunden
X, Y	funktionelle Reste	d	Tage
Me	Methyl (oft auch nur durch einen Strich gekennzeichnet)	ber.	berechneter Wert
Et	Ethyl	gef.	gefundener Wert
iPr	Isopropyl	Lit.	Literatur
Ph	Phenyl	TMS	Tetramethylsilan
TMP	2.2.6.6-Tetramethylpiperidin	q	Ladungsdichte
Mes	Mesityl	σ	Standardabweichung

A Einleitung und Aufgabenstellung

Einleitung und Aufgabenstellung

Um den Reaktionsweg von Boratomen verfolgen zu können, bietet sich, ebenso wie bei Reaktionen in vielen anderen Bereichen der Chemie, die Methode der Isotopenmarkierung an. Natürlich vorkommendes Bor besteht im Mittel¹⁾ aus 19.61% des Isotops ^{10}B und 80.39% des Isotops ^{11}B . Die Markierung eines Elements ist umso effektiver, je größer der Unterschied in der Isotopenverteilung zwischen angereichertem und natürlichem Produkt ist. Daher ist es ratsam, Substrate mit angereichertem ^{10}B zu verwenden.

Das Isotop ^{10}B hat, verglichen mit ^{11}B , einen um den Faktor $7.7 \cdot 10^5$ höheren Einfangquerschnitt für thermische Neutronen. Dieser für die Kernreakorteknik außerordentlich günstigen Eigenschaft verdanken wir die großtechnische Herstellung der nahezu reinen Borisotope und damit verbunden ihren relativ niedrigen Preis. Zur Isotopentrennung wird das Gleichgewicht (I) herangezogen. Die zugehörige



Gleichgewichtskonstante besitzt einen Wert von etwas größer als Eins. Als Donatoren können Substanzen wie $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$ usw. verwendet werden. Während früher hauptsächlich Dimethylether eingesetzt wurde, erwies sich neuerdings²⁾ Anisol als etwas günstiger. Der Wert der Gleichgewichtskonstanten für Reaktion (I) beträgt in diesem Falle bei 0°C 1.039. So ist ^{10}B -angereichertes Bor in einer Isotopenreinheit von etwa 93% beispielsweise als Bor-

säure oder elementares Bor erhältlich.

Daher steht heutzutage dem Borchemiker neben chemischen, spektroskopischen und strukturellen Untersuchungsmethoden in der ^{10}B -Isotopenmarkierung ein weiteres Hilfsmittel zur Aufklärung von Reaktionen zur Verfügung.

Von dieser Möglichkeit wurde bisher jedoch noch nicht allzu häufig Gebrauch gemacht. Eine Reihe von Untersuchungen an Polyboranen und Carboranen wurden mittels D- und ^{10}B -Markierung durchgeführt. Auf diese Weise konnte zum Beispiel nachgewiesen werden, daß bei der Synthese von Decaboran(14) aus Pentaboran(9) und Diboran(6) das Pentaborangerüst als Ganzes in $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ eingebaut wird (Gl. II)⁸⁾.

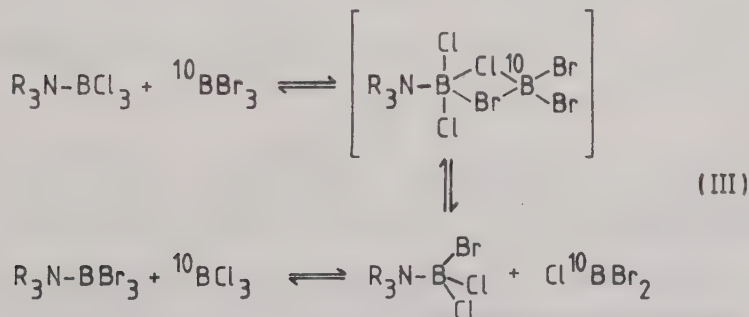


Einen Überblick über Arbeiten dieser Art geben J. Odom und R. Schaeffer³⁾.

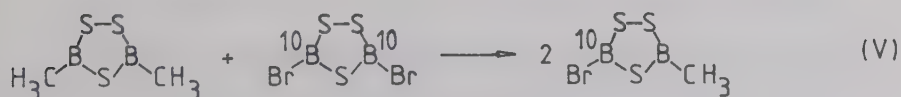
Die Bandenzuordnung in der Schwingungsspektroskopie wird durch vergleichende Untersuchung unmarkierter und ^{10}B -markierter Verbindungen sehr erleichtert. Aus diesem Grund synthetisierten und untersuchten H.J. Becher et. al. eine Vielzahl ^{10}B -isotopenmarkierter Aminoborane⁴⁾. Sie konnten so gesicherte Zuordnungen von IR-Banden zu Normalschwingungen mit merklicher Beteiligung von Boratomen treffen.

Systematische Untersuchungen zu Ligandenaustauschreaktionen an Aminaddukten von Borhalogeniden wurden von Miller et. al. durchgeführt^{5,6)}. Sie stellten beispielsweise fest, daß bei der Umsetzung von Trimethylamin-Bortrichlorid mit

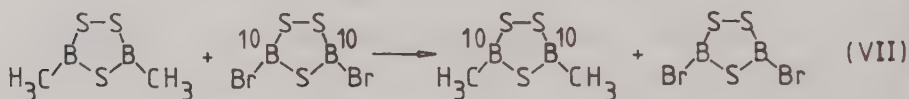
Bortribromid bei Raumtemperatur nur die Halogenatome nicht aber die Boratome ausgetauscht werden. Ihnen erschien ein Übergangszustand, der durch ein fünffach koordiniertes Boratom gekennzeichnet ist, als nicht unwahrscheinlich.



Mechanistische Untersuchungen an Borheterocyclen mittels ^{10}B -Markierung wurden in jüngster Zeit auch von T. Taeger durchgeführt⁷⁾. Er beobachtete am Trithiadiborolansystem erstmals den Ersatz von Boratomen des Rings gegen solche, die durch eine Borankomponente BX_3 in das Reaktionsgeschehen eingeführt wurden (Gl. IV). Der Austausch von Boratomen zwischen verschiedenen Trithiadiborolansystemen war ebenso ein zunächst überraschender Befund (Gl. V)!



Unter der Annahme des für Substitutionsreaktionen in der Bor-Chemie üblichen Vierzentrenmechanismus war nämlich eine andere Isotopenverteilung bei den Reaktionsprodukten zu erwarten:



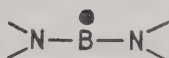
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte nun untersucht werden, wieweit und in welcher Weise der Mechanismus solcher Reaktionen von den Substituenten X der BX_3 -Komponente und den Substituenten am Ring abhängt. Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus sollte zur gezielten Synthese bislang unbekannter Verbindungen beitragen.

Zum Verständnis von Reaktionen borhaltiger Heterocyclen ist es auf die Dauer auch unerlässlich, Informationen über die genaue Struktur dieser Verbindungen zu erlangen. Aus diesem Grund sollten verschiedene cyclische Bor-Schwefel-Verbindungen einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden.

Vom Kohlenstoff existieren Kationen der Koordinationszahl 5 und 3⁹⁾. Die im "Normalfall" auftretende vierfache Koordination ist im einen Fall um eins erweitert, im anderen Fall um eins verringert. Vom in der Regel dreifach koordinierten Bor war zu Beginn dieser Arbeit vor allem nur die

Kationenbildung durch Erweiterung der Koordinationszahl bekannt¹⁰⁾.

Es galt daher zu prüfen, ob Borkationen auch bei Koordinationszahlverringeringung noch existenzfähig sind. Bereits 1970 wies Nöth auf die mögliche Stabilität von Kationen des Bors mit nur zwei Liganden hin¹¹⁾.



Isoelektronisch dazu sind beispielsweise Berylliumamide mit sterisch anspruchsvollen Aminresten, die monomer auftreten¹²⁾. Bor-Verbindungen mit Bor der Koordinationszahl 2 sind noch kaum bekannt. Relativ gut untersucht wurden einige nur in der Gasphase stabile Moleküle wie HBS¹³⁾, HBO¹⁴⁾ oder FBO¹⁵⁾. Das früher bereits postulierte monomere Borazin HB=NH konnte in jüngster Zeit von Paetzold et. al.¹⁶⁾ in Form des t-Butylimino-pentafluorphenyl-borans in kondensierter Phase isoliert und charakterisiert werden. Während der Durchführung der eigenen Untersuchungen mit dem Ziel der Darstellung koordinierter Bor-Kationen wurden erste Hinweise zur Existenz von "Boreniumionen" publiziert¹⁷⁾. Sie unterstützten den eingeschlagenen Weg, der letztlich zur Isolierung und Untersuchung dieser noch ungewöhnlichen Verbindungen führte.

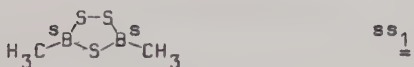
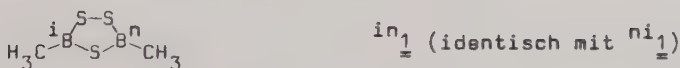
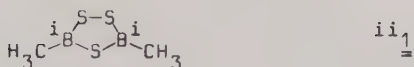
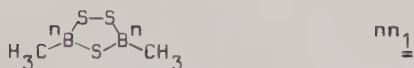
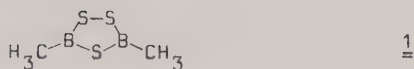
Erläuterungen zu den Kapiteln 1 bis 4

In den Kapiteln 1-4 werden Wege und Mechanismen diskutiert, die bei Heterocyclen des Bors zum Austausch von Substituenten und Ringgliedern führen. Zum Nachweis des von bestimmten Atomen eingeschlagenen Reaktionsweges war eine Isotopenmarkierung in vielen Fällen erforderlich. Diese geschah in erster Linie - Ausnahmen werden an späterer Stelle diskutiert - durch Einsatz von ^{10}B und Deuterium. An dieser Stelle sei die im Text verwendete Bezeichnungsweise unter besonderer Berücksichtigung dieser markierten Atome erläutert.

Sobald eine Verbindung mit Namen und Formel eingeführt ist, wird ihr eine Zahl $\underline{N}$ zugewiesen. Hochgestellt vor der Zahl stehen die Bezeichnungen, die über die Art der Boratome in dieser Verbindung Auskunft geben. Dabei gilt:

- $i = 92.3\% \text{ } ^{10}\text{B} \text{ und } 7.7\% \text{ } ^{11}\text{B} \text{ (} ^{10}\text{B}\text{-isotopenmarkiert)}$
- $n = 19.61\% \text{ } ^{10}\text{B} \text{ und } 80.39\% \text{ } ^{11}\text{B} \text{ (natürliche Isotopenverteilung)}$
- $s = \text{statistische Verteilung aller eingesetzten Isotope über alle betreffenden Boratemplätze. Hierbei hängt das } ^{10}\text{B}/^{11}\text{B}\text{-Verhältnis von den eingesetzten Mengen an } ^i\text{B und } ^n\text{B ab.}$

Enthält eine Verbindung zwei Boratome ^iB oder ^nB , so wird dies durch zwei hochgestellte Buchstaben i oder n gekennzeichnet. Steht für eine Verbindung nur die ihr zugeordnete Zahl $\underline{N}$, so ist es für die Argumentation belanglos, ob sie markiert oder unmarkiert ist. Zur Verdeutlichung sind in folgendem Schema alle möglichen Variationen der Substanz $\underline{1}$ und deren Bezeichnungsweisen aufgeführt:

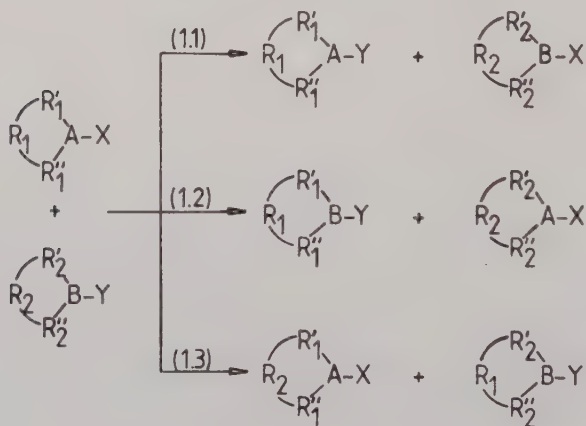


Im Falle des 3.5-Bis(dimethylamino)-1.2.4.3.5-trithiadiborolans (4) ist in den Abschnitten 1.1.1.4 und 2.1.4 von deuterierten Dimethylaminogruppen die Rede. Sind beide Aminogruppen deuteriert, so wird von 4(d₁₂) gesprochen, ist nur eine deuteriert, von 4(d₆). In manchen Fällen hat es sich als nützlich erwiesen, die undeuterierte Verbindung als 4(d₀) zu bezeichnen.

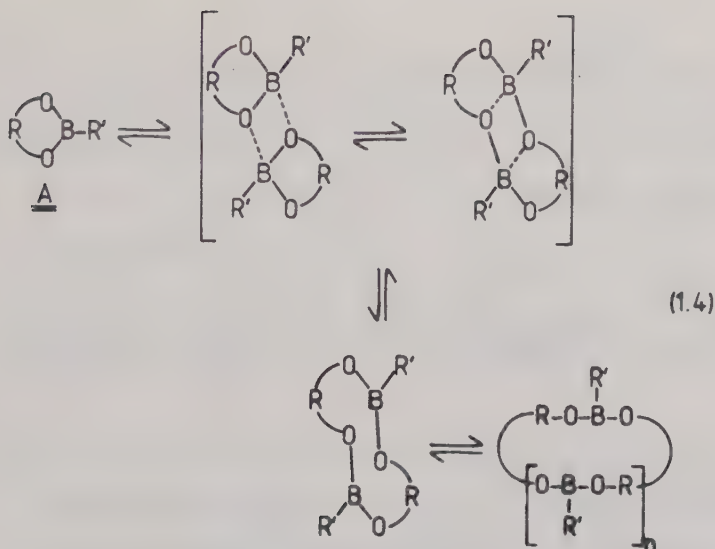
B Beschreibung der Ergebnisse

1. Austausch von Substituenten und Ringgliedern zwischen Heterocyclen des Bors

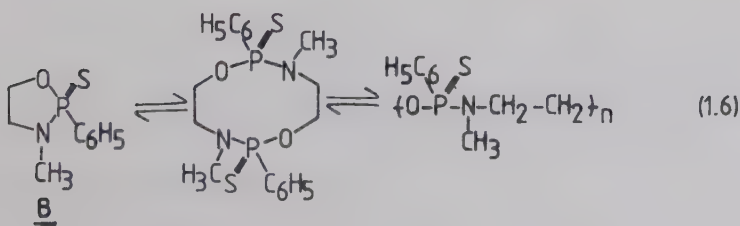
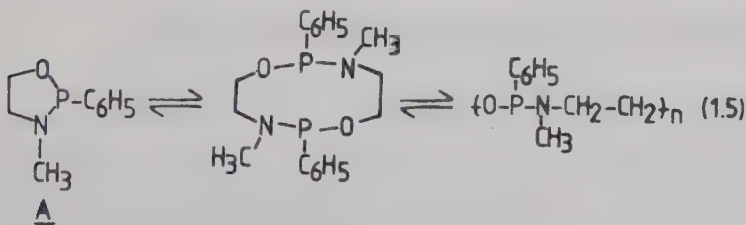
Die Reaktion zwischen zwei unterschiedlichen Ringen kann zu einer beträchtlichen Produktpalette führen. Es können formal erstens die Substituenten X und Y (1.1), zweitens die substituententragenden Atome mit ihren Liganden (1.2) und drittens andere Ringglieder ausgetauscht werden (1.3). Je mehr Reaktionen nebeneinander ablaufen, desto mehr Reaktionsprodukte entstehen.



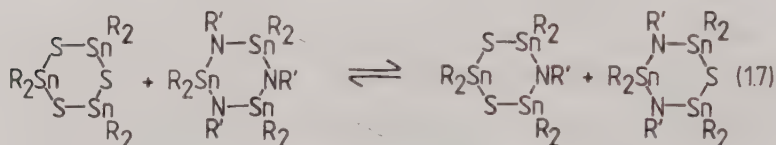
Für 2-Organyl-1.2.3-dioxabora-cycloalkane A mittlerer Ringgröße sind Gleichgewichte vom Typ (1.4) belegt¹⁸⁾. Durch Reaktion von Ringen untereinander entstehen Makrocyclen, die durch Molmassenbestimmung nachgewiesen werden können. Die Oligomerisierung ist auch an der hohen Viskosität der Substanzen vom Typ A mit $R=(CH_2)_n$ und $n=4$ erkennbar.



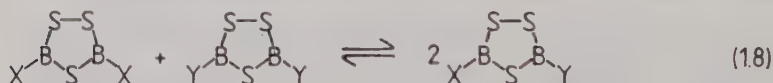
"Ringerweiterungen" dieser Art sind nicht nur auf Heterocyclen des Bors beschränkt. Beispielsweise gelingt der Nachweis von 10- und höhergliedrigen Ringsystemen in benzolischen Lösungen von 2-Phenyl-3-methyl-1.3.2-oxazaphospholidin A (1.5) und 2-Phenyl-3-methyl-1.3.2-oxazaphospholidin-2-thion B (1.6)¹⁹.



Wie sich ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch feststellen läßt, findet auch zwischen Zinnheterocyclen ein Austausch zwischen verschiedenen Ringen statt^{20,21)}, der etwa zu dem Gleichgewicht (1.7) führt.



Unter Berücksichtigung von Austauschreaktionen dieser Art ließ sich erklären, warum bei Trithiadiborolanen meist keine gemischtsubstituierten Derivate darstellbar sind. Sie stehen nämlich im Gleichgewicht mit ihren symmetrisch substituierten Ringen^{7,22)}.

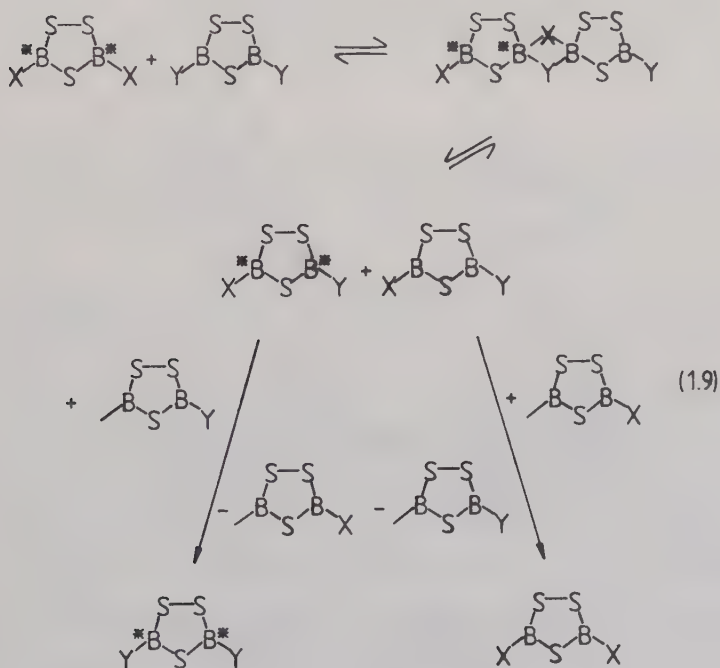


1.1 Reaktionen von Trithiadiborolanen untereinander

Mittels ^{10}B -Isotopensubstitution wurde festgestellt, daß bei der Reaktion von 3.5-Dimethyl-1.2.4.3.5-trithiadiborolan (1) mit 3.5-Dibrom-1.2.4.3.5-trithiadiborolan (2) mit den Substituenten auch die zugehörigen Boratome ausgetauscht werden²²⁾. Dies war insofern Überraschend, als man für den Ligandenaustausch zwischen Boratomen bisher einen Vierzen-

trenmechanismus annahm. Für den Substituentenaustausch zwischen diesen Heterocyclen muß man sich also mindestens zwei verschiedene Reaktionswege vorstellen:

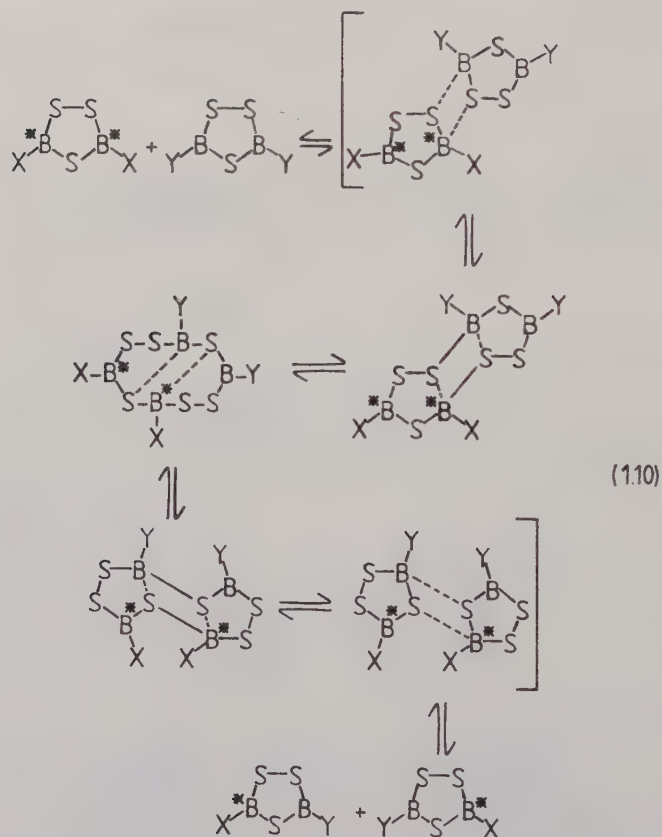
a) Einen Vierzentrenmechanismus nach Schema (1.9) (exocyc-lischer Mechanismus) und



b) einen Mechanismus der den Austausch der Boratome ebenso wie den der Substituenten gestattet.

Aus verschiedenen Gründen, die unter 1.1.3 erläutert werden, war es sinnvoll, für diese Reaktionen eine Zehnringzwischenstufe analog (1.4) bis (1.6) anzunehmen, wie in Schema (1.10)

dargestellt. Dieser Reaktionsweg sei als endocyclischer Mechanismus bezeichnet.



Durch Sternchen an den Boratomen wird bereits angedeutet, daß die beiden Wege durch Isotopenmarkierung unterscheidbar sind. Während beim Exomechanismus (1.9) nur zweifach markierte und unmarkierte Ringe auftreten dürfen, erhält

man beim Endomechanismus (1.10) lediglich einfach markierte Derivate.

In den nachfolgend geschilderten und diskutierten Ergebnissen wird das Auftreten beider Mechanismen belegt und die Art des Reaktionsweges in Abhängigkeit von den Substituenten verdeutlicht. Als Liganden an den Boratomen wurden in der Reihe zunehmender Basizität die CH_3^- , Br^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^-$ und $(\text{CH}_3)_2\text{N}^-$ Gruppen verwendet.

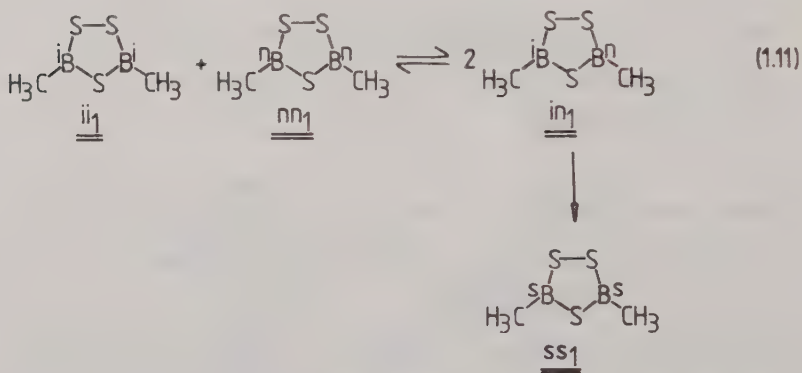
1.1.1 Reaktionen gleichartig substituierter Trithiadiborolanderivate untereinander

Läßt man eine Verbindung $(\text{XB})_2\text{S}_3$ "mit sich selbst" reagieren, so ist ein Substituentenaustausch grundsätzlich nicht nachweisbar. Eine Reaktion ist nur dann zu beobachten, wenn die Substituenten oder die Boratome isotopenmarkiert werden. Im Fall des Bis(dimethylamino)trithiadiborolans 4 wurden neben den Boratomen auch die Dimethylaminogruppen markiert. Dies war zum Nachweis des Reaktionsweges (1.9) erforderlich. In allen anderen Fällen, bei Markierung der Boratome allein, ist nur Reaktionsweg (1.10) beobachtbar, da sich beim Austausch der Substituenten nach dem Vierzentrenmechanismus an der Isotopenzusammensetzung der Ringe nichts ändert.

1.1.1.1 Dimethyl- mit Dimethyltrithiadiborolan

Auf Grund massenspektrometrischer Untersuchungen^{7,22)} erfolgt bei Raumtemperatur und ohne Lösungsmittel der Isotopenaustausch nach Gleichung (1.11) mit einer Halbwertszeit

von etwa 2 Tagen. Da alle am Gleichgewicht beteiligten Verbindungen gleichberechtigt ins Reaktionsgeschehen eingreifen, kommt es letztlich zu einer statistischen Verteilung der Borisotope.

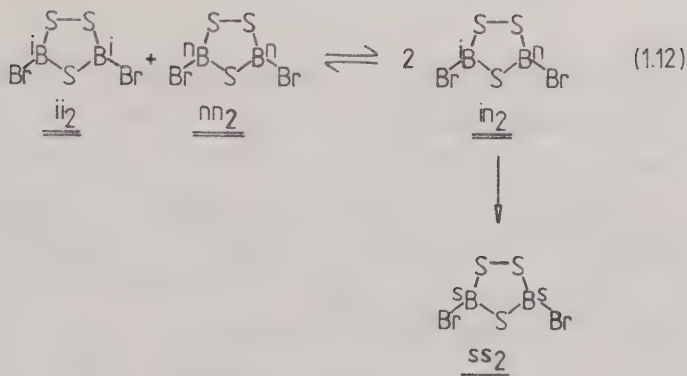


Das Ergebnis dieses Experiments zeigt, daß Reaktionsweg (1.10) beschriftet wird. Ob (1.9) ebenfalls abläuft, und wie das Geschwindigkeitsverhältnis dieser beiden Reaktionen zueinander ist, kann auf diese Weise naturgemäß nicht entschieden werden.

1.1.1.2 Dibrom- mit Dibromtrithiadiborolan

Die Reaktion (1.12) wurde nach 20 Stunden einer massenspektrometrischen Analyse unterzogen. Da gleiche Teile nn_2 und ii_2 eingesetzt wurden, konnte man bei vollständiger Einstellung des Gleichgewichts ein Molverhältnis der Ringe $\text{ii}_2 : \text{in}_2 : \text{nn}_2$ von 1 : 2 : 1 erwarten.

Mit Hilfe des Programms MASFIT²³⁾ lassen sich beobachtete



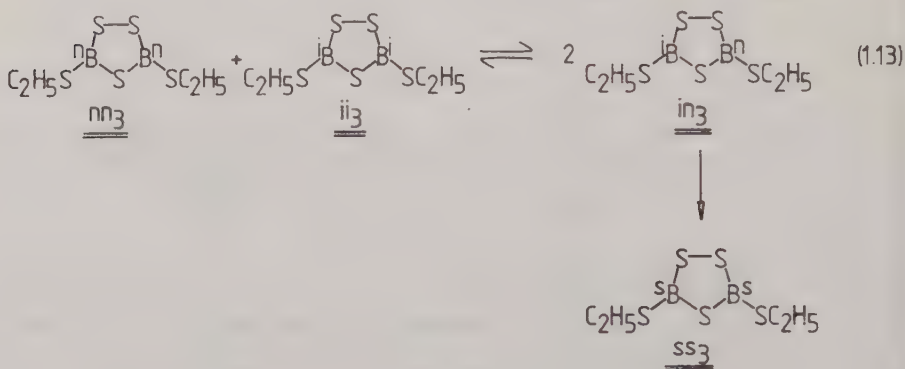
Muster im Massenspektrum so in einzelne Komponenten zerlegen, daß deren Überlagerung eine optimale Übereinstimmung von experimentellem und berechnetem Muster ergibt. Auf diese Weise wurde ermittelt, daß sich das Molekülionenmuster von $\underline{2}$ praktisch aus gleichen Teilen ii_2 , in_2 , und nn_2 zusammensetzt. Das Gleichgewicht (1.12) hatte sich also noch nicht bis zur statistischen Verteilung der Borisotope eingestellt. Reaktionsweg (1.10) (Endomechanismus) ist jedoch allein durch das Auftreten von in_2 bewiesen, während über den Ablauf des Exomechanismus (1.9) keine Aussage gemacht werden kann.

1.1.1.3 Bis(ethylthio)- mit Bis(ethylthio)trithiadiborolan

Nach einer 20stündigen Reaktionszeit in Benzol läßt sich der Molekülpeak von $\underline{3}$ in Anteile von 48,5% nn_3 , 42,9% ii_3 und 8,7% in_3 zerlegen. Das Auftreten von in_3 belegt den Ablauf der Endoreaktion. Nach weiteren 44 Stunden (also 64 Stunden Reaktionszeit) findet man folgende Produktverteilung:

43,4% nn_3 , 37,6% ii_3 und 19% in_3

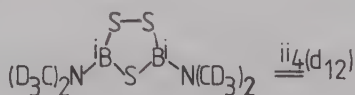
Die Einstellung des Gleichgewichts (1.13) hat also weitere Fortschritte gemacht.



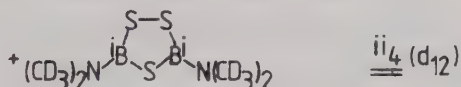
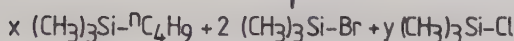
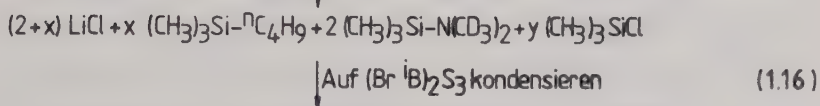
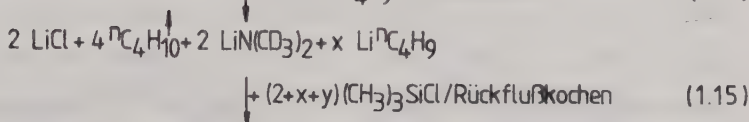
1.1.1.4 Bis(dimethylamino)- mit Bis(dimethylamino)trithiadiborolan

Aminogruppen mit ihrem freien Elektronenpaar am Stickstoff sind im allgemeinen sehr wanderungsfreudige Substituenten. Gerade sie können die Zwischenstufe des Vierzentrenmechanismus gut stabilisieren. Ein Beleg dafür ist u.a. die Struktur des dimeren $\text{Cl}_2\text{B-NMe}_2^{29)}$, in der ein B_2N_2 -Vierring vorliegt.

Deshalb sollte man gerade bei der Reaktion von Bis(dimethylamino)trithiadiborolan "mit sich selbst" den Exomechanismus erwarten. Zum Nachweis dieses Reaktionsweges mußten jedoch auch die Dimethylaminogruppen markiert werden. Aus diesem Grund wurde das Derivat $\text{ii}_4(\text{d}_{12})$ hergestellt.



Die Synthese mußte wegen des hohen Preises der Ausgangsverbindungen mit optimalen Ausbeuten durchgeführt werden. Das folgende Schema zeigt die Reaktionsgleichungen, die zum gewünschten Produkt führten:



Das Ausgangsprodukt Dimethylammoniumchlorid-d₆ wurde mit etwas mehr als der stöchiometrischen Menge n-Butyllithium zu Lithiumamid, Lithiumchlorid und n-Butan umgesetzt. Der Überschuß $x \text{Li}-{}^n\text{C}_4\text{H}_9$ verblieb im Kolben. Im nächsten Schritt (1.15) wurden diese Produkte mit Trimethylchlorsilan zur Reaktion gebracht. Der zugesetzte Überschuß $x+y$ vernichtete das noch vorhandene und in der nächsten Reaktion störende $x \text{Li}-{}^n\text{C}_4\text{H}_9$ vollständig.

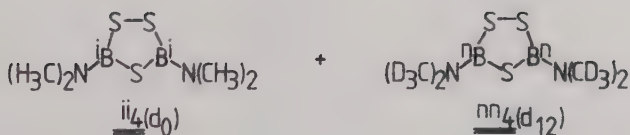
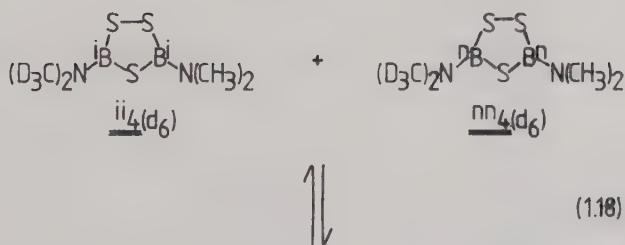
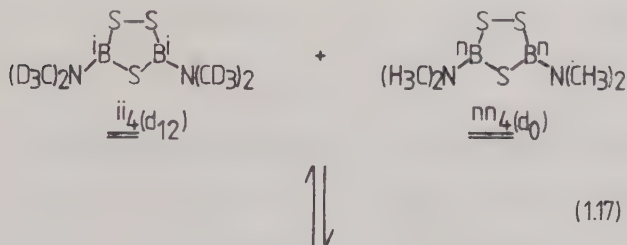
Durch Kondensation konnten die flüchtigen Verbindungen mit dem Lösungsmittel einerseits vom ausgefallenen Lithiumchlorid abgetrennt und andererseits quantitativ mit ii_2 in Methylenchlorid vereinigt werden. Die beiden mitkondensierten

Nebenprodukte $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-^n\text{C}_4\text{H}_9$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Cl}$ störten die Hauptreaktion zwischen $(\text{Br}^i\text{B})_2\text{S}_3$ und $2 (\text{CD}_3)_2\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ nicht, sodaß nach Abziehen aller flüchtigen Substanzen reines $^{ii}_4(d_{12})$ zurückblieb. Nach Sublimation erhielt man auf diese Weise $(\text{CD}_3)_2\text{N}^i\text{B}_2\text{S}_3$ in mehr als 95proz. Ausbeute.

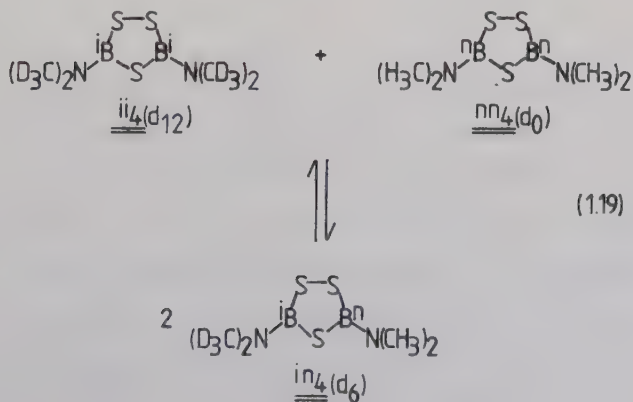
Die beiden Schemata auf der nächsten Seite zeigen die Produkte, die nach den unterschiedlichen Mechanismen erwartet werden können. Bei alleiniger Exoreaktion treten neben den Ausgangsverbindungen $^{nn}_4(d_0)$ und $^{ii}_4(d_{12})$ die Substanzen $^{ii}_4(d_6)$, $^{nn}_4(d_6)$, $^{ii}_4(d_0)$ und $^{nn}_4(d_{12})$ auf. Es sollte jedoch kein an Bor gemischtmarkierter Ring $^{in}_4(d_x)$ zu beobachten sein. Die Endoreaktion führt im Gegensatz dazu nur zum Produkt $^{in}_4(d_6)$. Laufen beide Reaktionen nebeneinander ab, so ergibt sich eine Überlagerung aller prinzipiell möglichen Ringe.

Der massenspektrometrischen Analyse kommt der Umstand sehr zugute, daß durch die große Zahl der Deuteriumatome pro deuterierter Aminogruppe die Massenbereiche von $4(d_0)$, $4(d_6)$ und $4(d_{12})$ voneinander getrennt sind und diese somit einzeln analysiert werden können.

Exoreaktion zwischen $nn_4(d_0)$ und $ii_4(d_{12})$:



Endoreaktion zwischen $nn_4(d_0)$ und $ii_4(d_{12})$:



Das nach 17minütiger Reaktionszeit aufgezeichnete Massenspektrum läßt folgende Verteilung der unterschiedlich markierten Ringe erkennen:

Massenbereich $\frac{m}{e}$	Verbindung	Auftrittshäufigkeit %
204 - 209	$nn_{\underline{4}}(d_0)$	80,0
	$ni_{\underline{4}}(d_0)$	2,2
	$ii_{\underline{4}}(d_0)$	17,8
210 - 215	$nn_{\underline{4}}(d_6)$	49,8
	$ni_{\underline{4}}(d_6)$	3,2
	$ii_{\underline{4}}(d_6)$	47,0
216 - 221	$nn_{\underline{4}}(d_{12})$	18,6
	$ni_{\underline{4}}(d_{12})$	3,5
	$ii_{\underline{4}}(d_{12})$	77,9

Man erkennt, daß die Ringe mit nur einem i_8 in sehr geringer Intensität auftreten. Im Vergleich dazu sind aber alle anderen denkbaren Verbindungen mit sehr großer Häufigkeit vorhanden. Daraus folgt, daß der Exo- über den Endomechanismus stark dominiert. Die beiden Ringe $nn_{\underline{4}}(d_0)$ und $ii_{\underline{4}}(d_{12})$ wurden im Verhältnis 1,12 : 1 eingesetzt. Bei vollständig statistischer Einstellung der Gleichgewichte (1.17) und (1.18) müßte man ein Produktverhältnis $\underline{4}(d_0) : \underline{4}(d_6) : \underline{4}(d_{12})$

von $(1,12)^2 : (2 \cdot 1,12 \cdot 1) : (1)^2 = 1,25 : 2,24 : 1$ beobachten.

Es ergibt sich aber nur das Verhältnis $1,19 : 1,66 : 1$. Folglich ist die statistische Verteilung der Dimethylaminogruppen unter den Versuchsbedingungen noch nicht erreicht. Abbildung 1 zeigt einen Vergleich zwischen beobachtetem und berechnetem Peakmuster. Ein zweiter Versuch, der nach 95 Minuten beendet wurde, zeigte für die auftretenden Teilchen von 4 die folgende Intensitätsverteilung:

Massenbereich m/e	Verbindung	Auftrittshäufigkeit %
204 - 209	$nn_{\underline{4}}(d_0)$	54,5
	$ni_{\underline{4}}(d_0)$	2,4
	$ii_{\underline{4}}(d_0)$	43,1
210 - 215	$nn_{\underline{4}}(d_6)$	45,2
	$ni_{\underline{4}}(d_6)$	3,9
	$ii_{\underline{4}}(d_6)$	50,9
216 - 221	$nn_{\underline{4}}(d_{12})$	38,4
	$ni_{\underline{4}}(d_{12})$	4,1
	$ii_{\underline{4}}(d_{12})$	57,5

Beobachtete und berechnete Peakmuster sind in Abbildung 2 dargestellt. Auch hier ist wiederum der geringe Anteil an einfach markierten Ringen erkennbar. Der Endomechanismus ist also nur in sehr untergeordnetem Maßstab abgelaufen.

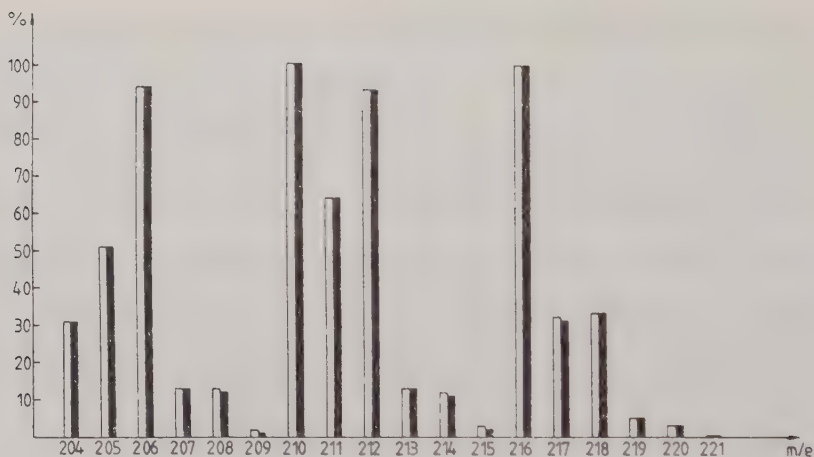


Abb. 1: Vergleich zwischen beobachtetem () und berechnetem () Muster für das Molekülion 4 nach einer Reaktionszeit von 17 Minuten.



Abb. 2: Beobachtetes () und berechnetes () Peakmuster für das Molekülion 4 nach einer Reaktionszeit von 95 Minuten.

Der Ansatz enthielt $^{nn}_4(d_0)$ und $^{ii}_4(d_{12})$ im Verhältnis 1 : 1,16, woraus sich bei statistischer Verteilung der Dimethylaminogruppen ein $d_0 : d_6 : d_{12}$ - Verhältnis von 1 : 2,32 : 1,35 errechnet. Beobachtet wird ein Verhältnis von 1 : 2,30 : 1,33. Das bedeutet, daß der Austausch der Aminogruppen und damit die Einstellung der Gleichgewichte (1.17) und (1.18) vollständig erfolgt ist, während Reaktionen nach (1.19) nur in geringem Umfang nachweisbar sind. Die Reaktion nach dem Exomechanismus dominiert also über den Endomechanismus.

Wie oben schon mehrmals festgestellt, war bei allen bisher betrachteten Reaktionen der Exoaustausch außer im Fall 4 nicht beobachtbar. Der Endomechanismus konnte jedoch in allen vier Fällen nachgewiesen werden.

Unabhängig von den Substituenten reagieren die Systeme 1 bis 4 ständig miteinander. Es liegen folglich bei 1 und 2 in flüssiger Phase und bei 3 und 4 in Lösung dynamische Prozesse vor, die nur durch Isotopenmarkierung nachweisbar sind. Die Trithiadiborolane erweisen sich somit als sehr labile Systeme.

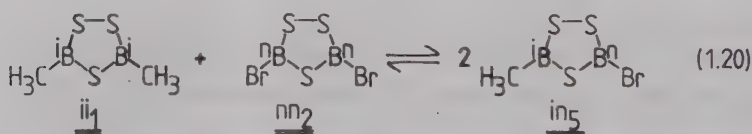
1.1.2 Reaktionen von Trithiadiborolanderivaten mit verschiedenen Substituenten untereinander

Bei Reaktionen von Systemen mit unterschiedlichen Substituenten läßt sich auch die ^{11}B -NMR-Spektroskopie für die Bestimmung des Reaktionsweges heranziehen. Deshalb soll die angewendete Methode hier erläutert werden.

Aus dem eingesetzten Verhältnis der Ringe und deren ^{11}B -Gehalt kann auf das Intensitätsverhältnis der zugehörigen Peaks zum Zeitpunkt $t=0$ geschlossen werden. Tauschen die beiden verschiedenen Trithiadiborolane ihre Substituenten nach dem Exomechanismus aus, dann ergibt sich im Laufe der Zeit eine statistische Verteilung der Borisotope auf alle am Gleichgewicht beteiligten Ringe. Als Folge davon verhalten sich bei Erreichen des Gleichgewichts die ^{11}B -NMR-Signale der Produkte wie die eingesetzten molaren Mengen der Ausgangsringe. Tritt nur der Endomechanismus auf, darf sich das Intensitätsverhältnis der beiden Signale nicht ändern, da jede Bor-Ligandbindung erhalten bleibt. Gelegentlich beobachtet man eine geringe Signalverschiebung, wenn sich die Resonanzlagen der gemischtsubstituierten Ringe ein wenig von denen der Ausgangsverbindungen unterscheiden.

1.1.2.1 Dimethyl- mit Dibromtrithiadiborolan²²⁾

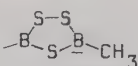
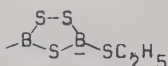
Die Gleichgewichtskonstanten der Reaktion (1.20) wurden zu 39.7 bei 90°C und 7.4 bei 120°C bestimmt. Massenspektroskopisch ließ sich nachweisen, daß die Borisotopenzusammensetzung von 5 einem einfach markierten Ring $^{n1}\text{5}$ entsprach. Somit war alleiniger Endoaustausch nachgewiesen.



1.1.2.2 Dimethyl- mit Bis(ethylthio)trithiadiborolan

Die Reaktion von $^{nn}1$ mit $^{ii}3$ wurde zunächst bei Raumtemperatur durchgeführt. Wie Tabelle 1 zeigt, hat sich nach vierstündiger Reaktionszeit an den Intensitätsverhältnissen im Vergleich zum berechneten Ausgangsverhältnis nichts verändert, ebenso nach 16stündigem Erhitzen auf 60°C. Würde der Exoreaktionsweg eingeschlagen, wäre die Intensität der Methylborylgruppe gesunken und gleichzeitig die der Ethylthioborylgruppe gestiegen.

Tabelle 1: Vergleich beobachteter und berechneter relativer ^{11}B -NMR-Signalintensitäten ($I_{\text{ges.}}=100\%$)

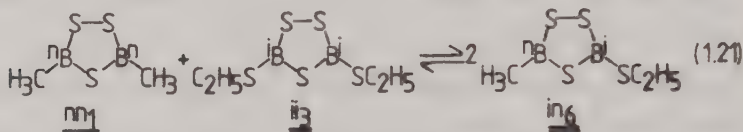
		
	$\delta(^{11}\text{B})$	
	69.9ppm	63.8ppm
berechnet für $t=0$ (=Endo)	89.3 %	10.7 %
Exo	43.3 %	56.7 %
beobachtet nach 4h/20°C	89.8 %	10.2 %
beobachtet nach 16h/60°C	90.0 %	10.0 %

Das Ergebnis läßt sich wie folgt erklären:

- 1) es hat überhaupt keine Reaktion stattgefunden, oder
- 2) die Reaktion läuft ausschließlich nach dem Endomechanismus ab.

Eine eindeutige Entscheidung läßt die Analyse des Massenspektrums der Reaktionsprodukte zu. Das Peakmuster für 6 ent-

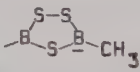
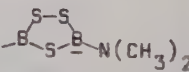
spricht genau dem für in_6 berechneten. Damit ist der Endo-austausch nach Gleichung (1.21) eindeutig nachgewiesen.



1.1.2.3 Dimethyl- mit Bis(dimethylamino)trithiadiborolan

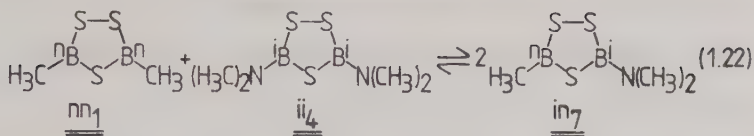
Ebenso wie im obigen Fall wurde das ^{11}B -NMR-Spektrum der Umsetzung nach verschiedenen Zeiten und Temperatureinflüssen registriert. Tabelle 2 zeigt die erhaltenen Ergebnisse. Daraufhin ist der Exoaustausch wiederum ausgeschlossen.

Tabelle 2: Vergleich der relativen ^{11}B -NMR-Signalintensitäten der Reaktion (1.22).

	$\delta(^{11}\text{B})$		
		70.3ppm	45.0ppm
berechnet für $t=0$ (=Endo)		91.4 %	8.6 %
Exo		49.0 %	51.0 %
beobachtet nach 1h/20°C		92.2 %	7.8 %
beobachtet nach 15h/60°C		92.4 %	7.4 %

Das Peakmuster der gemischtsubstituierten Verbindung 7 entspricht völlig dem für in_7 berechneten. Dies ist für den Austausch von Borylgruppen typisch. Die Reaktion nach Gleichung

chung (1.22) folgt also dem Indoweg.

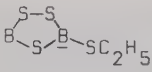
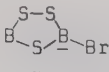


Bezüglich eines in Substanz durchgeführten Versuches siehe Experimenteller Teil, Versuch 5b.

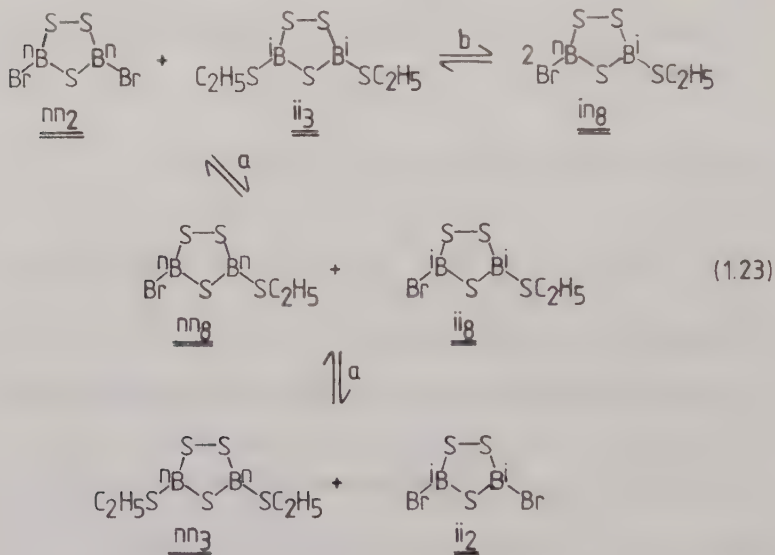
1.1.2.4 Dibrom- mit Bis(ethylthio)trithiadiborolan

Die Reaktionen wurden mit isoto­penmarkiertem 3 (ⁱⁱ3) durch­geführt. Die ¹¹B-NMR-spektroskopische Ver­folgung der Reaktion zeigte eine Intensitätszunahme des Ethylthioborylsignals und eine entsprechende Abnahme des Bromborylsignals innerhalb von Minuten (siehe Tabelle 3). Dieses Verhalten belegt zwin­gend einen exocyclischen Reaktionsverlauf. Das Intensitäts-

Tabelle 3: ¹¹B-NMR-Signalintensitäten der Reaktion (1.23).

	$\delta(^{11}\text{B})$		
		64.8 ppm	57.6 ppm
Endo (=t=0)		3.3 %	96.7 %
Exo		27.4 %	72.6 %
nach 6 min		13.6 %	86.4 %
12 min		22.5 %	77.5 %
185 min		26.3 %	73.7 %
etwa 3 d		26.7 %	73.3 %

verhältnis nach etwa 3 Tagen entspricht im Rahmen der Meßgenauigkeit dem für vollständig statistisch erfolgten exocyclischen Substituentenaustausch nach (1.23a).



Ein bezüglich des Ligandenaustauschs am Bor äquilibriertes System wurde massenspektrometrisch untersucht. Moleküllionen der Verbindungen 2, 3 und 8 können nur dann unterschiedliche Boratome enthalten, wenn der Endomechanismus (1.23b) neben dem Exomechanismus (1.23a) eingeschlagen wird. Die Analyse des Peakusters von 3 zeigt eine Überlagerung von 28.1% nn3, 52.4% in3 und 19.5% ii3. 8 setzt sich zusammen aus 26.7% nn8, 49.3% in8 und 24.1% ii8. Die aus der Ansatzgröße bei vollständigem Endoaustausch berechenbaren Werte für alle drei Komponenten betragen 27,3% für nn, 50,0% für hi und 22,8% für ii. Die gute Übereinstimmung der experimentellen mit den theoretischen Ergebnissen belegt den Endomechanismus.

Die Frage, welche Reaktion, (1.23a) oder (1.23b), schneller abläuft, wurde durch massenspektrometrische Analyse einer Probe, die unmittelbar nach einer praktisch völligen Exo-äquilibration gemessen wurde, beantwortet. Dabei wiesen die Molekülpeaks von 2, 3 und 8 wesentlich weniger einfach markierte Produkte (i,n) auf, als dies bei Endoäquilibration zu erwarten gewesen wäre. Das heißt, die Geschwindigkeit des Exoverlaufs ist um einiges größer als die der Endoreaktion.

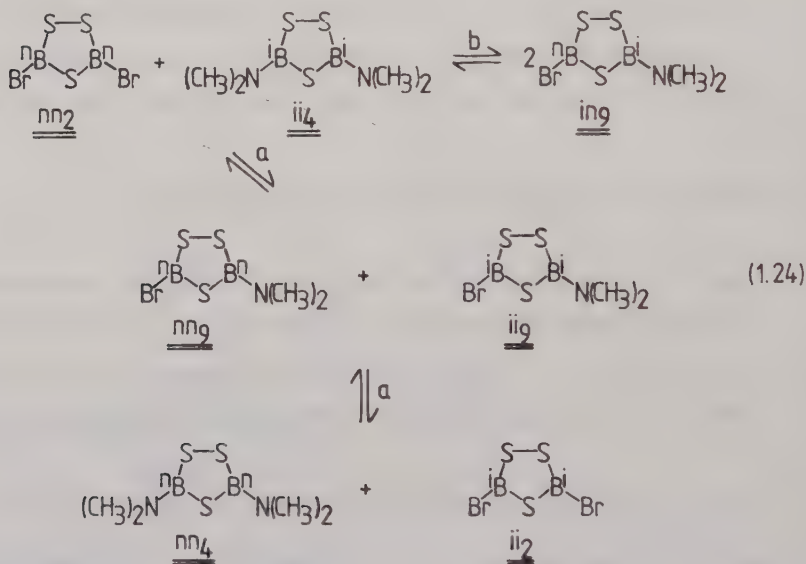
1.1.2.5 Dibrom- mit Bis(dimethylamino)trithiadiborolan

Der Substituentenaustausch zwischen den beiden Verbindungen verläuft äußerst rasch und es wird, wie die ^{11}B -NMR-Spektren zeigen (Tabelle 4), der Exomechanismus eingeschlagen. Die Äquilibration ist im hier dargestellten Experiment bereits nach

Tabelle 4: ^{11}B -NMR-Signalintensitäten der Reaktion (1.24)

	$\begin{array}{c} \text{S-S} \\ \quad \\ \text{X-B} \quad \text{B-Br} \\ \quad \\ \text{S} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{S-S} \\ \quad \\ \text{-B} \quad \text{B-NMe}_2 \\ \quad \\ \text{S} \end{array}$	
	X=Br	X=NMe ₂	
$\delta(^{11}\text{B})$	57.2ppm	55.8ppm	45.7ppm
Endo (t=0)	92.4 %		7.6 %
Exo	52.5 %		47.5 %
beobachtet nach			
4 min	53.4 %		46.6 %
6 min	53.7 %		46.3 %
13 min	53.6 %		46.4 %

4 Minuten erreicht. Analog zu den unter 1.1.2.4 beschriebenen Versuchen läßt sich massenspektrometrisch nachweisen, daß auch der Endoreaktionsweg (1.24b) beschriftet wird. Wiederum zeigt sich aber, daß die Exoreaktion (1.24a) sehr viel schneller erfolgt.



1.1.2.6 Bis(ethylthio)- mit Bis(dimethylamino)trithiadiborolan

Der ^{11}B -NMR-spektroskopische Befund, den Tabelle 5 enthält, belegt eine statistische Ligandenverteilung. Danach liegt eine Reaktion nach dem Exomechanismus (1.25a) vor.

Die zeitliche Zunahme der prozentualen Anteile an einfach isotopenmarkierten Verbindungen im Reaktionsgemisch verdeutlicht aber, daß auch der Endoweg (1.25b) eingeschlagen wird.

Tabelle 5: Berechnete und beobachtete ^{11}B -NMR-Intensitäten für Reaktion (1.25).

		$\begin{array}{c} \text{S-S} \\ \quad \\ \text{B} \quad \text{B} \\ \quad \\ \text{S} \quad \text{S} \end{array} \text{SC}_2\text{H}_5$	$\begin{array}{c} \text{S-S} \\ \quad \\ \text{B} \quad \text{B} \\ \quad \\ \text{S} \quad \text{S} \end{array} \text{NMe}_2$
	$\delta (^{11}\text{B})$	63.5ppm	45.2ppm
Endo		85.6 %	14.4 %
Exo		35.9 %	64.1 %
beobachtet nach 9 min		34.0 %	66.0 %
18 min		33.8 %	66.2 %

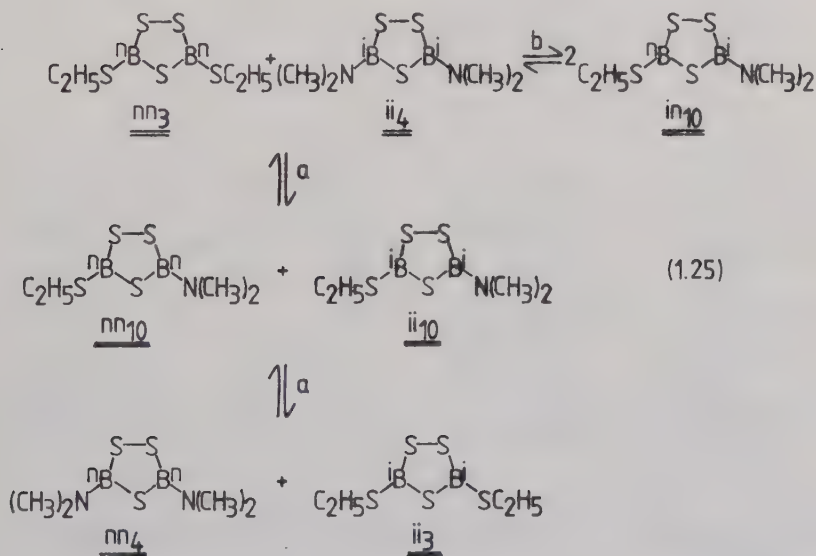


Tabelle 6 enthält die massenspektrometrischen Resultate dieser Untersuchungen. Der Anteil an (ni) wächst im Laufe der Zeit und erreicht spätestens nach 48 h den statistisch geforderten Wert.

Tabelle 6: Zeitliche Änderung der prozentualen Anteile von $n,n-$, $n,i-$ und $i,i-$ Ringen in den Molekülonen von 3,4 und 10. In Klammern stehen die von der Statistik geforderten prozentualen Anteile.

Verbindungen	10 min	75 min	48 h
$nn_{\underline{3}}$	29.8 (20.5)	- *)	- *)
$in_{\underline{3}}$	27.3 (49.6)	- *)	- *)
$ii_{\underline{3}}$	42.9 (29.9)	- *)	- *)
$nn_{\underline{4}}$	32.6 (20.5)	18.3 (12.9)	29.2 (28.6)
$in_{\underline{4}}$	25.9 (49.6)	34.9 (46.0)	48.7 (49.8)
$ii_{\underline{4}}$	41.4 (29.9)	46.7 (41.1)	22.1 (21.7)
$nn_{\underline{10}}$	31.7 (20.5)	19.6 (12.9)	27.4 (28.6)
$in_{\underline{10}}$	26.2 (49.6)	31.6 (46.0)	50.8 (49.8)
$ii_{\underline{10}}$	42.1 (29.9)	48.8 (41.1)	21.9 (21.7)

zu *): Wegen zu geringer Intensität nicht ausgewertet.

Hier, wie auch bei den anderen bisher beschriebenen Reaktionen von $X_2B_2S_3$ mit $Y_2B_2S_3$ und $X, Y \neq CH_3$ läuft die Exoreaktion schneller als die Endoreaktion ab.

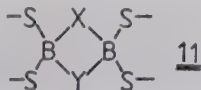
1.1.3 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

In Tabelle 7 sind die von den Systemen 1 bis 4 beschrittenen Reaktionswege zusammengefaßt. Das Methylderivat reagiert in allen beobachteten Fällen nach dem Endomechanismus ab. Dies ist eine Folge des Fehlens eines freien Elektronenpaares an der CH_3 -Gruppe. Der Exoreaktionsweg kann also nur von mehr oder weniger basischen Substituenten beschriftet werden.

Tabelle 7: Übersicht über die beim Substituentenaustausch zwischen Trithiadiborolanen $\text{X}_2\text{B}_2\text{S}_3$ und $\text{Y}_2\text{B}_2\text{S}_3$ eingeschlagenen Reaktionswege.

$\begin{array}{c c} \text{X} \\ \hline \text{Y} \end{array}$	CH_3	Br	SC_2H_5	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$
CH_3	<u>Endo</u>	<u>Endo</u>	<u>Endo</u>	<u>Endo</u>
Br		<u>Endo</u>	<u>Exo</u> schneller als <u>Endo</u>	<u>Exo</u> schneller als <u>Endo</u>
SC_2H_5			<u>Endo</u>	<u>Exo</u> schneller als <u>Endo</u>
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$				<u>Exo</u> schneller als <u>Endo</u>

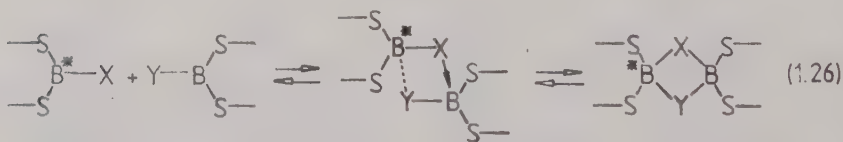
Es ist noch nicht geklärt, ob es sich bei 11 um eine echte



Zwischenstufe oder um einen Übergangszustand handelt. Wegen

der Isolierbarkeit von Molekülen, deren Substituenten am Bor in Wechselwirkung mit anderen Lewisäuren treten (z.B. Dimere oder Trimere von X_2BY mit $X=Hal$, $Y=NR_2$ oder $-SR$), ist jedoch anzunehmen, daß 11 eine energiereiche Zwischenstufe darstellt. Die Exoreaktion läuft in jedem Fall schneller ab als die Endoreaktion. Die Annahme liegt nahe, daß dies auch für $X=Y=Br$ oder SC_2H_5 gilt.

Man kann sich vorstellen, daß ein Molekül $X_2B_2S_3$ mit dem basischen Substituenten X am (sauren) Zentrum des Reaktionspartners, dem Boratom, koordiniert. Durch die erhöhte Elektrophilie des Boratoms des angreifenden Teilchens und die erhöhte Basizität des Substituenten Y - sein Elektronenpaar wird durch das "eigene" Boratom nicht mehr beansprucht - kann es zur Ausbildung der Vierringzwischenstufe kommen (1.26).



Obwohl keine der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen wurden, lassen sich diese anhand der experimentellen Ergebnisse qualitativ abschätzen. Als Geschwindigkeitsabstufung für den Exoverlauf (die Substituenten als Indices repräsentieren die zugehörigen Ringe) erhält man:

$$v_{EtS} + NMe_2 \approx v_{Me_2N} + Br > v_{Me_2N} + NMe_2 \approx v_{EtS} + Br$$

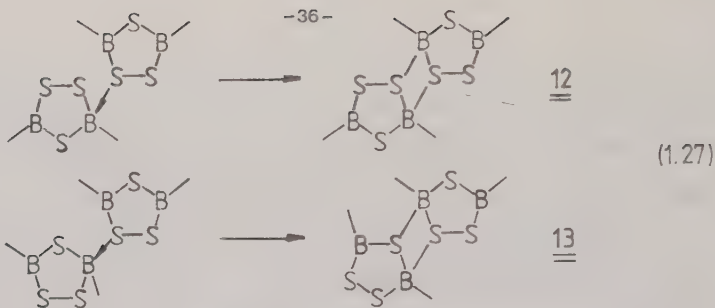
zu^{*)}: Da keine Lösungsmittelleffekte die Reaktionen beeinflussen, wird die Reaktionsgeschwindigkeit in erster Linie vom Säure-Base-Charakter der Reaktionspartner bestimmt. Somit ist es näherungsweise gestattet, die Begriffe Acidität, Basizität, Elektrophilie und Nukleophilie parallel zu verwenden⁴²⁾.

Bei der Reaktion von 3 mit 4 greift die basische Dimethylaminogruppe das relativ acide Bor in 3 an. Sowohl die Dimethylamino- als auch die Ethylthiogruppe stabilisieren die Vierzentrenstufe. Die Stabilisierung der Zwischenstufe dürfte bei der Reaktion von 4 mit 2 zwar schlechter, der Primärangriff der Dimethylaminogruppe auf das im Vergleich zu 3 acidere Boratom in 2 jedoch noch günstiger sein als im ersten Fall.

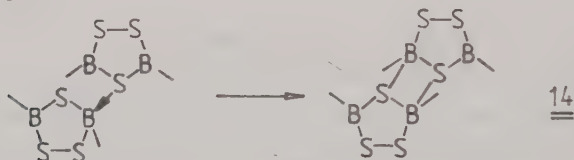
Die Umsetzung von 4 mit 4 erfordert den nukleophilen Angriff einer $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe auf ein elektronisch relativ gut abgesättigtes Boratom. Dies erschwert den Additionsschritt, der hier offenbar geschwindigkeitsbestimmend ist, und verlangsamt damit auch die Gesamtreaktion. Im letzten Fall, 3 mit 2, liegen zwar sehr lewissaure Zentren, jedoch relativ wenig basische Substituenten vor. Die vergleichsweise geringe Reaktionsrate überrascht deshalb nicht.

Der Borylgruppenaustausch über einen Zehnringsmechanismus wurde bereits mehrfach diskutiert (siehe Lit. 7) und 22)). Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse bedarf es jedoch einiger Modifikationen.

Der Angriff eines elektrophilen Boratoms eines Trithiadiborolansystems auf einen zweiten Ring wird aus Gründen der höheren Nukleophilie an einem der beiden Disulfanschwefelatome erfolgen. Das der Disulfanbrücke benachbarte Boratom erfährt dadurch eine Erhöhung seiner Acidität und koordiniert seinerseits an der nächstgelegenen Lewisbase. Dies wird in der Regel ein Schwefelatom des anderen Ringes sein (1.27). Zu betrachten sind dann zwei Isomere:



Durch Angriff an einer Sulfidbrücke kann ein weiteres Isomeres entstehen:



14 ist jedoch unwahrscheinlicher als 12 und 13, da die Boratome an den weniger nukleophilen Schwefelatomen der Sulfidbrücken koordiniert sind. Durch Lösen der ursprünglichen B-S-Bindungen erhält man einen Zehnring, der ohne Zweifel konformativ sehr beweglich ist. Umlagerungen, wie sie in (1.10) dargestellt sind, führen letztlich zum Austausch von Borylgruppen. Daß solche tricyclischen Ringaddukte, wie hier vorgeschlagen, existieren, wird durch Röntgenstrukturanalysen verwandter Systeme belegt. Beispielsweise dimerisiert das 3.5-Dichlor-1.2.4-trimethyl-1.2.4.3.5-triazadiborolidin (15) in einer Weise, die dem Strukturtyp 12 äußerst ähnlich ist²⁴⁾ (Abb. 3).

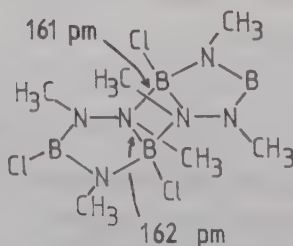


Abb. 3: Struktur des im festen Zustand dimeren 15.

Die Bindungsabstände B1-N3 und B1-N3' sind im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich groß. Man kann dieses Dimere sowohl als zwei aneinandergebundene Fünfringe oder als einen Zehnring mit zwei intramolekularen Donor-Akzeptor-Bindungen auffassen. Das 2,5-Diiod-3,4-diethyl-1,2,5-thiadiborolen (16) liegt im festen Zustand gleichfalls dimer vor²⁵). Hierbei unterscheiden sich die ursprünglichen B-S-Bindungen von den neu aufgebauten B-S-Adduktbindungen in ihrer Länge beachtlich (Abb. 4), d.h. diese Struktur gibt eher einen frühen Übergangszustand wieder als das obige Beispiel, das mehr einer stabilen Zwischenstufe entspricht.

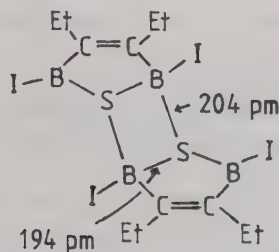


Abb. 4: Struktur des dimeren 2,5-Diiod-3,4-diethyl-1,2,5-thiadiborolens

Der gleiche Fall wie bei 15 tritt bei 17 auf. Auch hier ist die Unterscheidung zwischen zwei Fünfringen und einem Zehnring sehr willkürlich (Abb. 5).

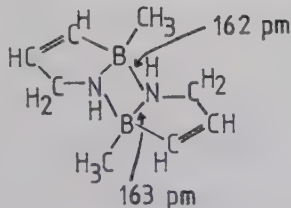
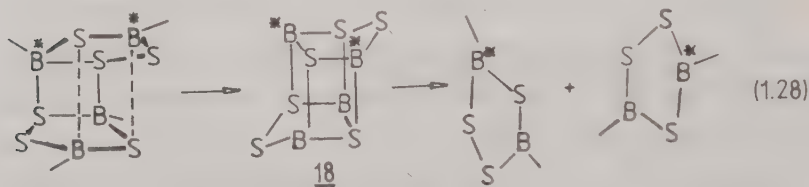


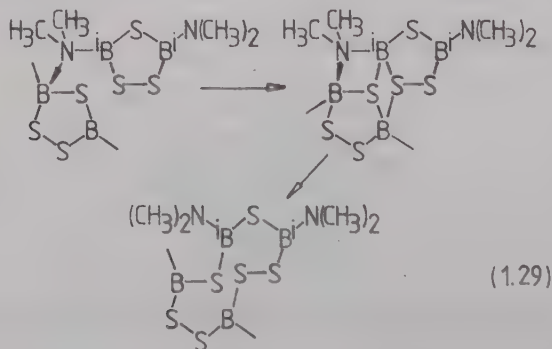
Abb. 5: Struktur des dimeren 2-Methyl-1,2-azaborol-3-ens (17).

Eine bezüglich des Vierrings durch cis-Stellung der Fünfringe gekennzeichnete Struktur ist noch in keinem Analogiebeispiel verifiziert. Dennoch wäre dies eine zusätzliche Möglichkeit, den Borylgruppene austausch zu erklären (1.28).



Experimentelle Hinweise für das Auftreten einer zu 18 analogen Zwischenstufe werden in Abschnitt 1.2 behandelt.

Es ist bemerkenswert, daß bei Reaktionen mit Bis(dimethylamino)-trithiadiborolan ebenfalls Borylgruppene austausch auftritt. Da die Dimethylaminogruppe das am stärksten basische Zentrum im Reaktionssystem darstellt, ist ein Angriff dieser auf ein mehr oder weniger acides Boratom der wahrscheinlichste Schritt. Das die $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe tragende Boratom verliert die Absättigung, wird deshalb in seiner Acidität verstärkt und kann so auch ein Schwefelatom elektrophil angreifen. Auf diese Weise gelangt man nach Gleichung (1.29) wieder zu einer zehnring-artigen Zwischenstufe, die zum Borylaustausch führt.



Eine für alle weiteren Untersuchungen wichtige Konsequenz ergibt sich aus den in Abschnitt 1.1 geschilderten Untersuchungen:

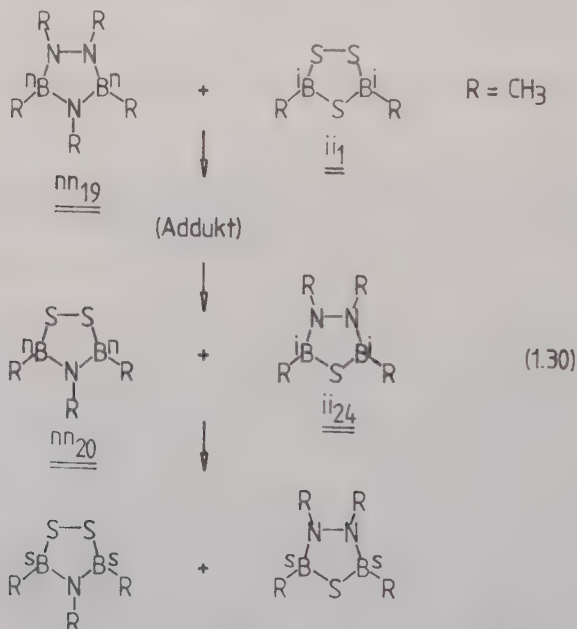
Unter den für Austauschreaktionen üblichen Reaktionsbedingungen (benzolische Lösung, eventuell ohne Lösungsmittel, Raumtemperatur) wird in keinem Fall eine >B-CH_3 -Bindung gelöst. Das heißt, das Element Bor kann in solchen Fällen entweder durch Isotopensubstitution oder durch Anhängen einer Methylgruppe markiert werden.

1.2 Reaktionen von Trithiadiborolanderivaten mit anderen Bor-Schwefel- und Bor-Stickstoff-Heterocyclen

In allen bisher beschriebenen Fällen von Ligandenaustauschreaktionen wurden die Substituenten variiert. Weitere Hinweise und Informationen zum Reaktionsmechanismus darf man aber auch erwarten, wenn zum einen die Basizität der Ringglieder, zum anderen die Konstitution der Fünfringe selbst verändert wird. Aus diesem Grund wurden Reaktionen von Trithiadiborolanen mit anderen fünfgliedrigen Borheterocyclen untersucht.

1.2.1 Reaktionen von Pentamethyl-1.2.4.3.5-triazadiborolidin (19) mit Trithiadiborolanderivaten

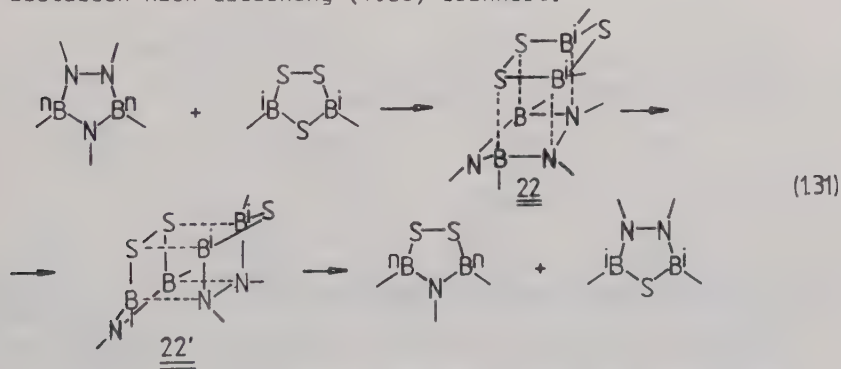
Wie bei den Umsetzungen von Trithiadiborolanen untereinander kann man bei der Einwirkung von Trithiadiborolanen auf Pentamethyltriazadiborolidin Borylgruppenaustausch erwarten. Der erste Schritt, die Adduktbildung, sollte in diesem Fall, wegen der hohen Basizität der Hydrazinstickstoffatome besonders günstig sein. Gleichung (1.30) beschreibt das Ergebnis.



Beim Zusammengeben der Reaktionspartner in der Kälte beobachtet man einen Feststoff, der sich bei Raumtemperatur wieder löst. Da sowohl die Edukte als auch die Produkte unter den gewählten Bedingungen flüssig sind und NMR-spektroskopisch unmittelbar nach dem Auflösen nur nn₂₀ und ii₂₄ im Reaktionsgemisch nachweisbar sind, muß es sich um diesen Feststoff

um ein Zwischenprodukt handeln.

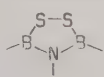
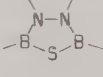
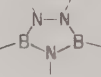
Gleichung (1.30) zeigt, daß bei der hier diskutierten Reaktion kein Borylgruppenaustausch, sondern nur ein Austausch der Hydrazin- gegen die Disulfanbrücke erfolgt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt nämlich die Signale der Produkte 20 und 24 in dem für diesen Ablauf berechneten Verhältnis. Eine Erklärung für das zunächst Überraschende Ergebnis bietet ein Mechanismus (1.31), der an den Borylgruppenaustausch nach Gleichung (1.28) erinnert.



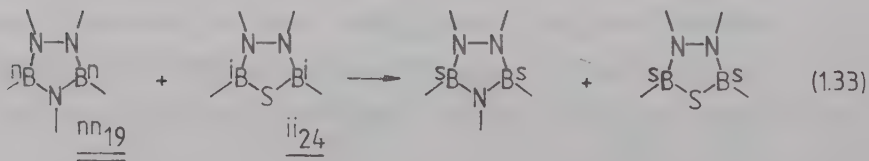
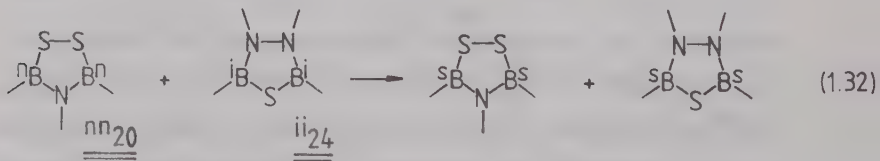
Man beobachtet also einen Reaktionsweg, der bei Trithiadiborolanen ohne Isotopenmarkierung der Disulfangruppe prinzipiell nicht feststellbar ist. Diesem schnellen Prozeß folgt eine langsame Reaktion unter Borylgruppenaustausch, der letztlich zur statistischen Verteilung der Borisotope auf die Reaktionsprodukte führt. Bei Einsatz eines Überschusses an ^{11}B kann diese Folgereaktion näher studiert werden. Man stellt nach einer Reaktionszeit von 1d die relativen Intensitäten I für 20, 24 und 19 fest (Tabelle 8). Nach 15d ist zu beobachten, daß I_{19} fast konstant geblieben ist, während zwischen I_{20} und I_{24} eine Nivellierung stattfand. Der Boryl-

gruppenaustausch läuft demzufolge zwischen 20 und 24 schneller ab (1.32), als zwischen 19 und 24 (1.33). Maßgebend für diese Geschwindigkeitsabstufung ist der günstigere nukleophile Angriff des Hydrazinstickstoffs von 24 auf ein Boratom in 20 als auf ein elektronisch abgesättigtes in 19.

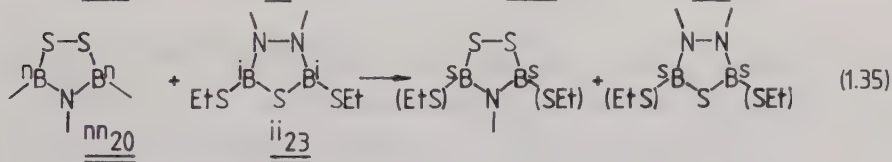
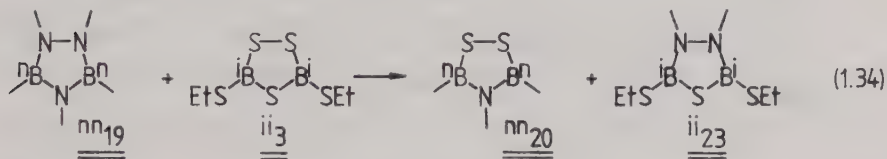
Tabelle 8: ^{11}B -NMR-Signalintensitäten der Umsetzung von ii₁ mit einem Überschuß an nn₁₉.

Zeit				
	$\delta(^{11}\text{B})$	54.3 ppm	39.1 ppm	31.5 ppm
1d		60.8	14.8	24.4
15d		39.4	40.5	20.1

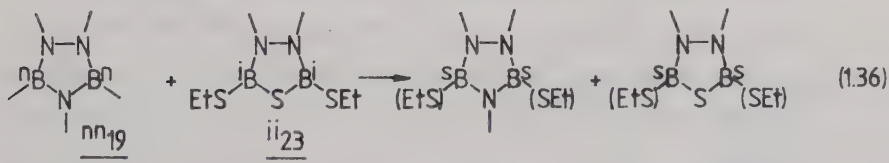
Der Angriff eines Hydrazinstickstoffs von 19 auf ein Boratom in 21 ist auf Grund der ebenfalls relativ guten elektronischen Absättigung des Bors durch die Hydrazinbrücke erschwert. Die Reaktion zwischen den am stärksten aciden (20) und basischen (19) Molekülen ist in diesem System nicht beobachtbar, da sie mit keiner Umverteilung markierter Boratome verbunden ist.



Das System nn_{19}/ii_3 verhält sich ganz analog zum eben besprochenen nn_{19}/ii_1 . Der Brückenaustausch erfolgt sehr rasch. Er wird begleitet von einem langsamen Borylgruppenaustausch. Auch hier reagiert das B_2N_2S -Gerüst (23) wesentlich schneller mit 20 als mit 19 (Gleichungen (1.34) - (1.36)).



-(SEt) $\hat{=}$ -SEt od. -Me



Die Reaktion von 19 mit Bis(dimethylamino)trithiadiborolan läuft vergleichsweise langsam ab. Erst nach einigen Tagen lassen sich im ^{11}B -NMR-Spektrum Signale mit geringer Intensität, die den Produkten 20 und 24 zuzuordnen sind, feststellen. Die π -Stabilisierung der Boratome des Trithiadiborolanrings durch die Aminogruppen und deren sterischer Effekt behindern den nukleophilen Angriff der Hydrazinstickstoffatome.

1.2.2 Reaktionen von 2.3.4.5-Tetramethyl-1.3.4.2.5-thiadiazadiborolidin (24) mit Dimethyl- und Dibromtrithiadiborolan

Um festzustellen, ob der Brückenaustauschmechanismus (1.31) wegen der hohen π -Elektronendichte im Fünfring spezifisch für Pentamethyltriazadiborolidin (19), oder prinzipiell bei der Anwesenheit von Hydrazinogruppen auftritt, wurde das Thiadiazadiborolidin 24 mit 1 und 2 zur Reaktion gebracht.

Wegen der gleichen Substituenten an den Boratomen ($-\text{CH}_3$) in 24 und 1 muß ein Ring isotopenmarkiert sein, um eine Umsetzung überhaupt feststellen zu können. Die beiden möglichen Reaktionswege (1.37a) und (1.37b) sind NMR-spektroskopisch nicht unterscheidbar. Die Analyse des Massenspektrums der Produkte läßt dann eine eindeutige Entscheidung zu, wenn der Brückenaustausch schneller erfolgt als der Borylgruppentausch.

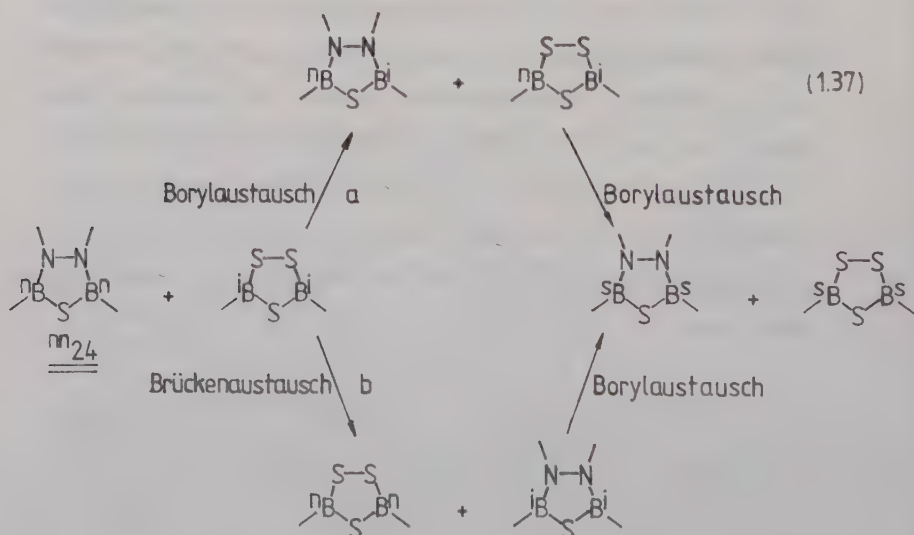
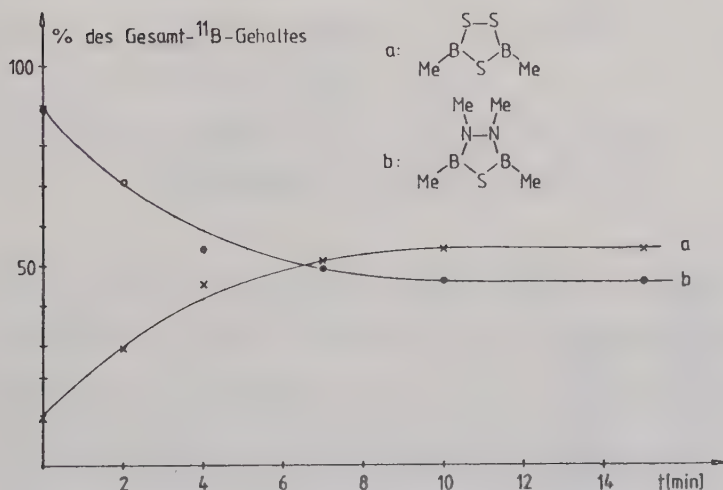


Abb. 6 zeigt den zeitlichen Verlauf der ^{11}B -NMR-Signalintensitäten bei der Umsetzung $^{nn}\underline{24}$ mit $^{ii}\underline{1}$. Die Angleichung der Intensitäten beweist, daß Reaktion stattfindet. Welchen Weg sie einschlägt, geht daraus nicht hervor.

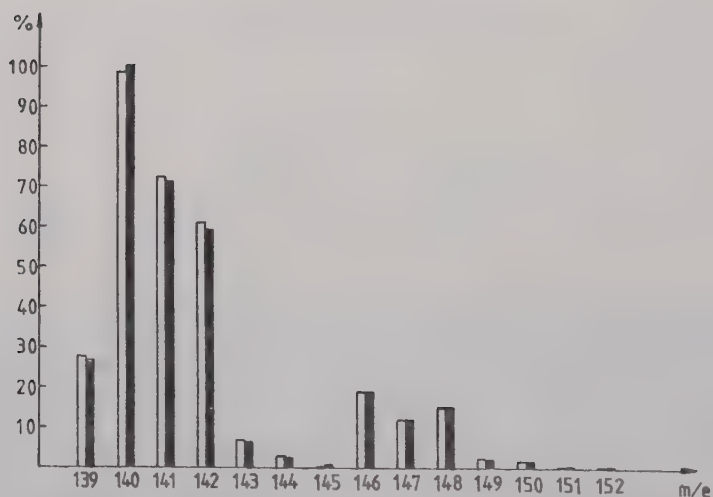
Abb. 6: Zeitliche Änderung der Signalintensitäten des ^{11}B -NMR-Spektrums bei der Reaktion von $^{nn}\underline{24}$ mit $^{ii}\underline{1}$.



Das gefundene Peakmuster der Molekülionen von $\underline{24}$ und $\underline{1}$ besteht auf Grund einer Analyse mit dem Programm MASFIT aus einer Überlagerung von Fünfringen unterschiedlicher Isotopenverteilung, und zwar aus 42.5% nn, 8.0% ni und 49.5% ii (gültig für $\underline{1}$ und $\underline{24}$). Das mit diesen Werten berechnete Isotopenmuster für die Molekülionen steht in hervorragender Übereinstimmung mit dem beobachteten (Abb. 7). Bei statisti-

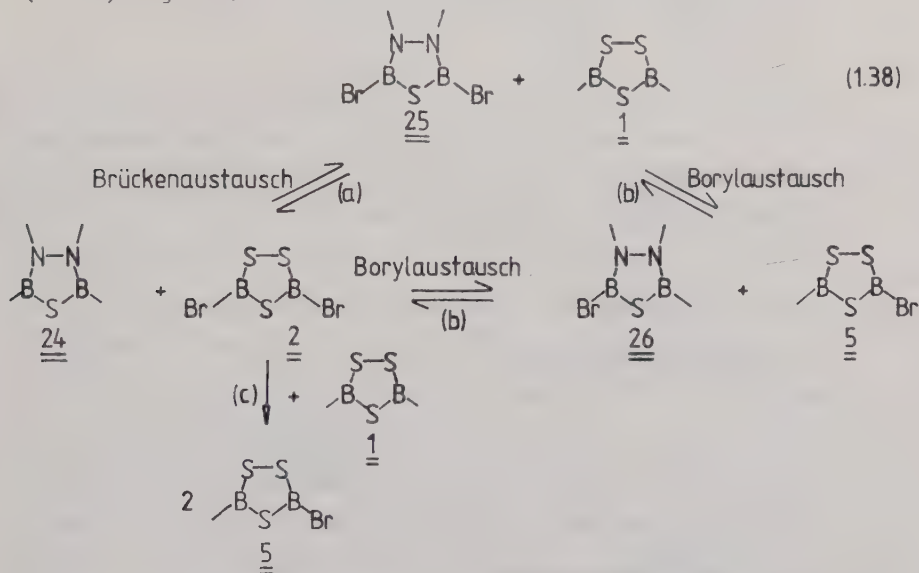
scher Isotopenverteilung müßten 21.6% nn-, 49.8% ni-, und 28,6% ii-Ringe vorliegen. Nachdem das beobachtete Verhältnis stark vom statistischen abweicht, wird praktisch ausschließlich Reaktionsweg (1.37b) beschriftet. Der Anteil von 8.0% ni-substituierter Ringe läßt sich durch konkurrierenden Borylgruppenaustausch erklären. Daß dieser unter den gegebenen Umständen nicht stärker zum Tragen kommt, belegt eindeutig, daß der Brückenaustausch wesentlich schneller abläuft.

Abb. 7: Beobachtetes und berechnetes Peakmuster der Molekulationen von 1 und 24. Zusätzlich wird das Muster von 24 noch durch sein (M-1)⁺-Bruchstück überlagert, das in die Rechnung mit einbezogen wurde.



Wie die Reaktion zwischen 24 und 1 kann auch der Substituentenaustausch zwischen 24 und 2 auf zwei Wegen stattfinden,

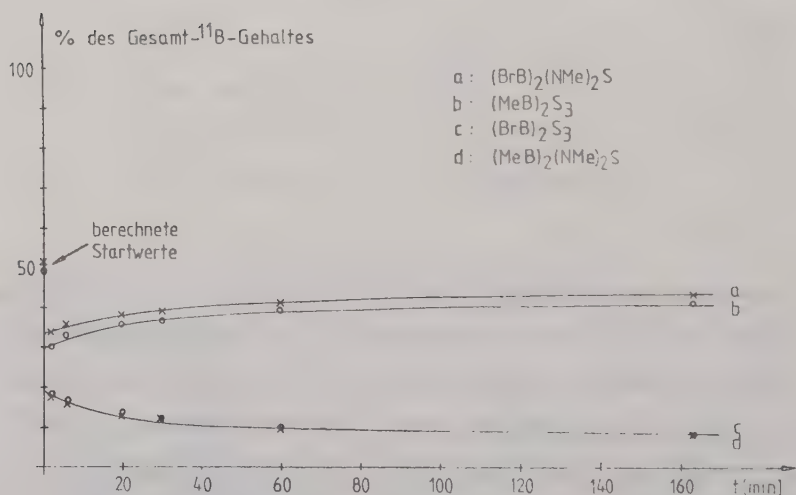
nämlich nach (1.38a) und (1.38b). Als Nebenreaktion ist noch (1.38c) möglich.



Die zeitliche Verfolgung des ^{11}B -NMR-Spektrums einer solchen Umsetzung ist in Abb. 8 dargestellt. Die beobachteten Startwerte der Reaktion unterscheiden sich drastisch von den aus dem Ansatz berechenbaren Werten. Die anschließende Zunahme der Intensitäten von Signalen, die den Teilbereichen der Fünfringe $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{B}-\text{Br} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array}$ und $\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{C}-\text{B} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array}$ zugeordnet werden können, sowie die Abnahme der Signalintensitäten für $\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S}-\text{B}-\text{Br} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array}$ und $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{B}-\text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array}$, zeigen eine weitere Umsetzung in Richtung $\underline{\underline{25}}$ und $\underline{\underline{1}}$ an. Mit einem spezifischen Borylaustausch ist der anfängliche Intensitätssprung nicht erklärbar. Vielmehr erscheint die Annahme sinnvoll, daß sich zuerst in schneller Reaktion das Gleichgewicht (1.38a) einstellt, und erst relativ langsam der Borylaustausch zum Tragen kommt. Die Nebenreaktion

(1.38c) läuft so langsam ab, daß eine Störung von (1.38a) und (1.38b) anfänglich vernachlässigt werden kann.

Abb. 8: Zeitliche Änderung der ^{11}B -NMR-Signalintensitäten der Reaktion (1.38). (Die Unterschiede der Intensitäten von 25 (30 ppm) und 1 (70 ppm) bewegen sich im Rahmen der Meßgenauigkeit.)



Aus den ^{11}B -NMR-spektroskopisch ermittelten Konzentrationsverhältnissen lassen sich die Gleichgewichtskonstanten für den Brückenaustausch und für den Borylgruppen-, d.h. Substituentenaustausch, ermitteln. Man erhält so die Werte

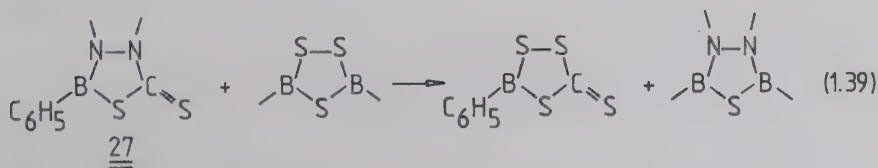
$$K_{\text{Brückenaustausch}} = \frac{\left[\begin{array}{c} \text{S-S} \\ | \quad | \\ \text{B-S-B} \end{array} \right] \cdot \left[\begin{array}{c} \text{N-N-N} \\ | \quad | \quad | \\ \text{Br-B-S-B-Br} \end{array} \right]}{\left[\begin{array}{c} \text{S-S} \\ | \quad | \\ \text{Br-B-S-B-Br} \end{array} \right] \cdot \left[\begin{array}{c} \text{N-N-N} \\ | \quad | \\ \text{B-S-B} \end{array} \right]} = 2.65$$

$$K_{\text{Borylaustausch}} = \frac{\left[\begin{array}{c} \text{S-S} \\ | \quad | \\ \text{B} \quad \text{B} \end{array} \right] \cdot \left[\begin{array}{c} \text{N-N} \\ | \quad | \\ \text{Br-B} \quad \text{B} \end{array} \right]}{\left[\begin{array}{c} \text{S-S} \\ | \quad | \\ \text{Br-B} \quad \text{B} \end{array} \right] \cdot \left[\begin{array}{c} \text{N-N} \\ | \quad | \\ \text{B} \quad \text{B} \end{array} \right]} = 25.1$$

Vom thermodynamischen Standpunkt aus, sind die Produkte des Ligandenaustauschs bevorzugt gegenüber den Produkten des Brückenaustauschs. Der Grund dürfte in erster Linie in der Zunahme der Entropie bei der Bildung der unsymmetrisch substituierten Fünfringe zu suchen sein. Die Geschwindigkeit des Brückenaustauschs übertrifft jedoch wie bisher in allen Fällen die des Borylaustauschs erheblich.

Die Abstufung der Brückenaustauschrate bei den unterschiedlichen Ringen spricht für die Bildung eines Säure-Base-Adduktes im reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Schritt. So nimmt sie bei der Reaktion mit 1 beim Übergang vom basischen Pentamethyltriazadiborolidin (19) zum Tetramethylthiadiazadiborolidin (24) deutlich ab. Ändert man statt der basischen die saure Komponente, d.h. nimmt man statt Dimethyl- das acidere Dibromtrithiadiborolan, so ist wieder eine Zunahme der Geschwindigkeit zu verzeichnen. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit einem Reaktionsverlauf über die käfigartige Zwischenstufe 22 (siehe Abschnitt 1.2.1).

Die entscheidende Rolle beider Stickstoffatome als Donatoren verdeutlicht die Umsetzung von Dimethyltrithiadiborolan (1) mit 27.



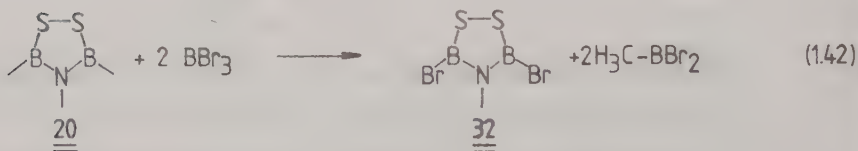
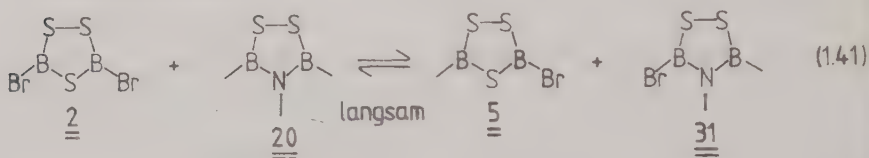
Selbst nach einer Stunde bei 60°C in Benzol ist noch keine Reaktion nachweisbar. Der zunächst überraschende Befund wird beim Betrachten der Molekülstruktur von 27 plausibel (siehe Abschnitt 5.3). Die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome werden vom Boratom und dem Thiocarbonylkohlenstoff zur elektronischen π -Absättigung beansprucht. Dabei wird vor allem eine starke CN-Bindung aufgebaut, so daß der dem C-Atom benachbarte Hydrazinstickstoff nur mehr wenig basisch ist. Die Ausbildung des Übergangszustandes hätte die zwischenzeitliche Aufhebung der π -Überlappung zur Folge. Gleichzeitig würde die C=S-Bindung ihren Doppelbindungscharakter vollständig verlieren. Die Aktivierungsenergie der Reaktion ist auf Grund dessen sehr hoch.

1.2.3 Reaktion von 2.3.4.5-Tetramethyl-1.3.4.2.5-thiadiazadiborolidin (24) mit 2-Brom-1.3.2-dithiaborolan (28)

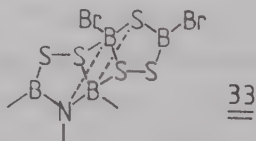
In allen bisher diskutierten Fällen reagierten Fünfringe miteinander, die zwei Boratome pro Ring enthielten. Bei Befolgung des Zehnringmechanismus, sollte dies jedoch keine unbedingte Voraussetzung sein. Die Reaktion zwischen 24 und 28 zeigt, daß das auch nicht der Fall ist. Ein Brückenaustausch kann hier naturgemäß nicht mehr stattfinden.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt die Abnahme der Konzentration der Ausgangsverbindungen und die identische Zunahme der Menge der beiden Produkten einen Boraustausch nach Gleichung (1.40) an.

Erst nach einigen Tagen waren in der Reaktionslösung neben den Ausgangsverbindungen Signale von 5 und 31 nachzuweisen. Die Signalzuordnung zur Verbindung 31 wurde gesichert durch die unabhängige Synthese nach Gl. (1.42) und Vermessung des ^{11}B -NMR-Spektrums.

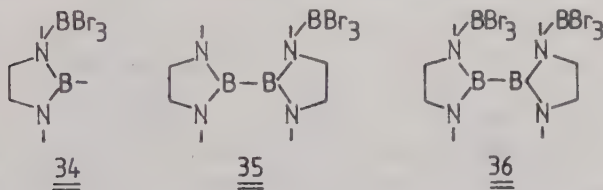


Die Adduktbildung an 20 dürfte analog der Umsetzung von BBr_3 mit 20 (siehe 2.4) an einem Schwefelatom erfolgen. Eine Addition des Trithiadiborolans an der $(\text{H}_3\text{C-N})$ -Gruppe erscheint wegen der geringen Nukleophilie des Diborylaminstickstoffs wenig wahrscheinlich. Eine Reaktion ist dann beobachtbar, wenn die Abschnürung des Zehnringes über eine BN-Wechselwirkung (gestrichelte Linien) erfolgt. Diese ist aber aus den gleichen Gründen wie die ursprüngliche Adduktbildung am Stickstoff ungünstig. Die BS-Wechselwirkungen führen jedoch wieder zu den Edukten.



1.2.5 Umsetzung von Dibromtrithiadiborolan (2) mit Trimethyldiazaborolidin (37)

Zu Beginn dieser Untersuchungen war bekannt, daß Tribromboran (BBr_3) mit 1.2.3-Trimethyl-1.3.2-diazaborolidin (37) und BB' -Bis(1.3-dimethyl-1.3.2-diazaborolidin-2-yl) Säure-Base-Addukte der Konstitutionen 34, 35 und 36 ergeben²⁷⁾.



Die Vermutung lag deshalb nahe, daß 2 sich ebenfalls an 37 addiert ohne Austauschreaktionen einzugehen.

Man erhält in der Tat bei der Einwirkung von 2 auf 37 in Lösung relativ schwerlösliche, farblose bis blaßgelbe, amorphe Niederschläge. Abbildung 9 zeigt ^{11}B -NMR-Spektren der im NMR-Maßstab durchgeführten Umsetzungen von Dibromtrithiadiborolan mit Trimethyldiazaborolidin in den Verhältnissen 1 : 1 und 1 : 2. Die Zuordnung der Signale gestaltet sich sehr schwierig, da den Systemen viele Konstitutions-, Konfigurations- und Konformationsmöglichkeiten bleiben. Die relativen Intensitäten der Signale hängen zudem noch sehr stark vom Lösungsmittel und der Zeit, die seit Reaktionsbeginn verstrichen ist, ab. In allen beobachteten Spektren tritt ein Signal bei 8.2 ppm auf. Es kann der Gruppe 39 zugeordnet werden (ein Beleg dafür ist die chemische Verschiebung in 42, Abschnitt 1.2.6). Das Signal bei 38.0 ppm

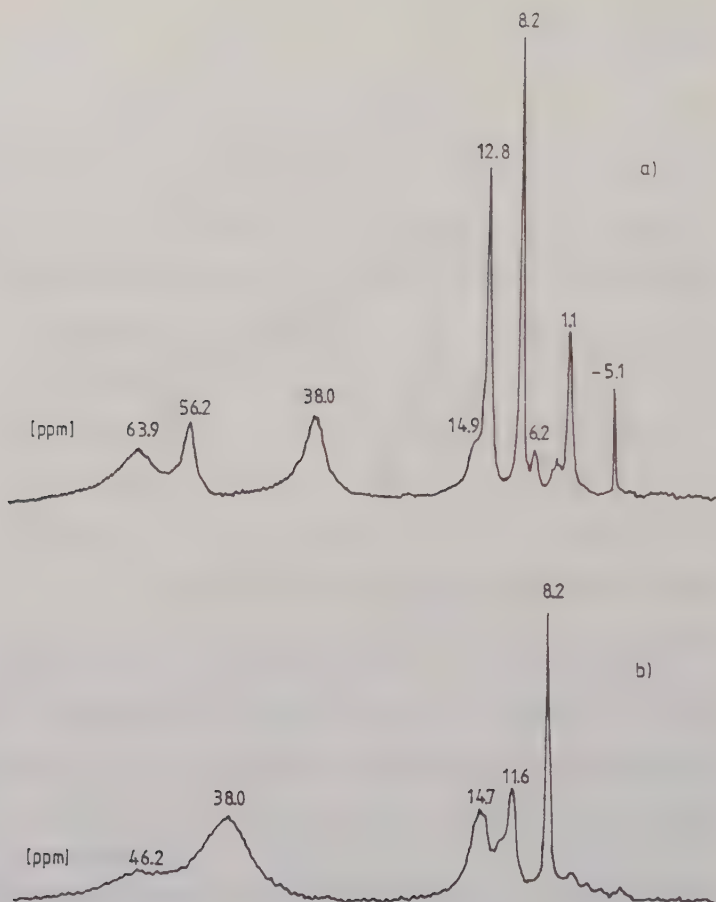
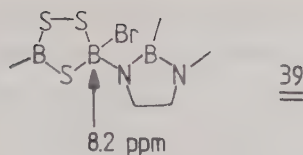


Abb. 9: ^{11}B -NMR-Spektren der Umsetzungen von Dibromtrithia-
diborolan mit Trimethyldiazaborolidin im Verhältnis
1 : 1 (a) und 1 : 2 (b).

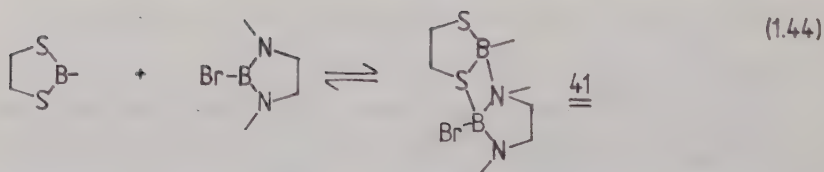
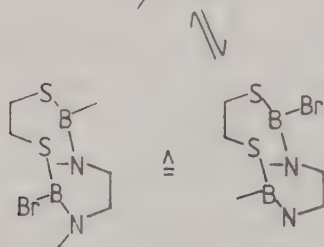
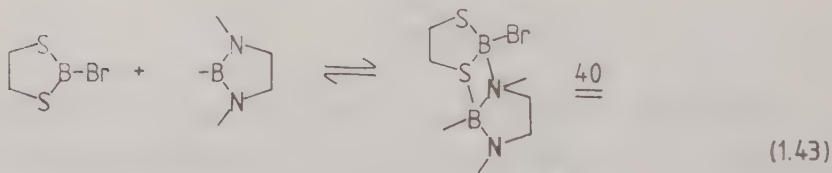
rührt von Diazaborolidin her, von dem ein Stickstoffatom an
ein Trithiadiborolan addiert ist. Zum Vergleich diene das



entsprechende ^{11}B -NMR-Signal in 34 (38.4 ppm). Das in Abbildung 9a noch sichtbare Signal bei 56.2 ppm entspricht einem Boratom des Trithiadiborolanrings, das trikoordiniert vorliegt. Die Hochfeldverschiebung um 1 ppm im Vergleich zum freien Trithiadiborolan bewirkt das tetrakoordinierte zweite Boratom. Beim 1 : 1-Ansatz ist ein Signal bei 63.9 ppm beobachtbar. In diesem Bereich absorbieren thiosubstituierte Trithiadiborolane ($\text{B}-\text{S}-\text{B}-\text{SR}$). Es muß also eine Ringspaltung stattgefunden haben. Desgleichen weist das in Abb. 9b bei 46.2 liegende Signal auf eine Öffnung des Diazaborolidinrings hin, da es dem Strukturelement $\begin{array}{c} -\text{S}- \\ -\text{S}-\text{B}-\text{N} \end{array}$ zuzuordnen ist. Da aufgrund der spektroskopischen Ergebnisse keine definierten Addukte zu erwarten waren, wurde auf weitere präparative Anstrengungen im Hinblick auf eine Isolierung von Addukten verzichtet.

Zur Untersuchung weiterer Reaktionen von B-S mit B-N-Heterocyclen bieten sich die Umsetzungen von Diazaborolidinen mit Dithiaborolanen an. Hier ist die Zahl der wechselseitigen Orientierungsmöglichkeiten stark eingeschränkt. Deshalb sollten einfache interpretierbare Ergebnisse folgen. Vermutlich lassen sich daraus weitere Rückschlüsse auf die Reaktionen zwischen 2 und 37 ziehen. Aufgrund bisheriger Erfahrungen müßten die Addukte 40 und 41 stabil und durch Erhitzen miteinander ins Gleichgewicht zu setzen sein. Durch Geschwin-

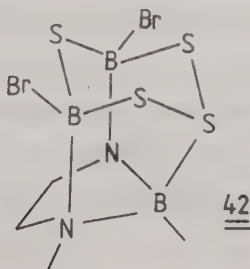
digkeits- und Gleichgewichtsmessungen sollte man so wichtige Informationen über die Zehnringszwischenstufe erhalten.



1.2.6 Bildung eines Adduktes aus Trimethyldiazaborolidin (37) und 4.6-Dibrom-1.2.3.5-tetrathia-4.6-diborin

Bei der Umsetzung von Dibromtrithiadiborolan (2) mit Trimethyldiazaborolidin (37) fielen bei einem Ansatz, nach dem Umkristallisieren des erhaltenen Niederschlags, geringe Mengen gelblicher Kristalle an. Die Elementaranalyse des Produkts wies darauf hin, daß es nicht drei, sondern vier Schwefelatome pro Molekül enthält. Die Röntgenstrukturanalyse (siehe Abschnitt 5.1) bestätigte dies und zeigte, daß ein

Käfigmolekül (42) vorliegt. Es besteht aus einem Diazaborolidinring und einem neuartigen sechsgliedrigen Bor-Schwefel-Ring, bei dem die Boratome in 4.6-Stellung stehen.



Da bei dieser Umsetzung ein noch von der Darstellung her verunreinigtes Dibromtrithiadiborolan verwendet wurde, aus dem sich mit der Zeit Schwefel abschied, liegt die Annahme nahe, daß in der Ausgangsverbindung bereits $\text{Br}_2\text{B}_2\text{S}_4$ -Ringe vorlagen. Dibromtrithiadiborolan wird aus Tribromboran und Rohsulfan hergestellt⁵⁶⁾, das Schwefelketten unterschiedlicher Länge enthält. Daraus könnte sich der $\text{Br}_2\text{B}_2\text{S}_4$ -Ring gebildet haben. Ein Darstellungsweg für 42 wurde bisher noch nicht gefunden. Der Versuch, 42 aus $\text{Br}_2\text{B}_2\text{S}_3$, Trimethyldiazaborolidin und Schwefel (1 : 1 : 1) bei 130°C zu erhalten, verlief erfolglos.

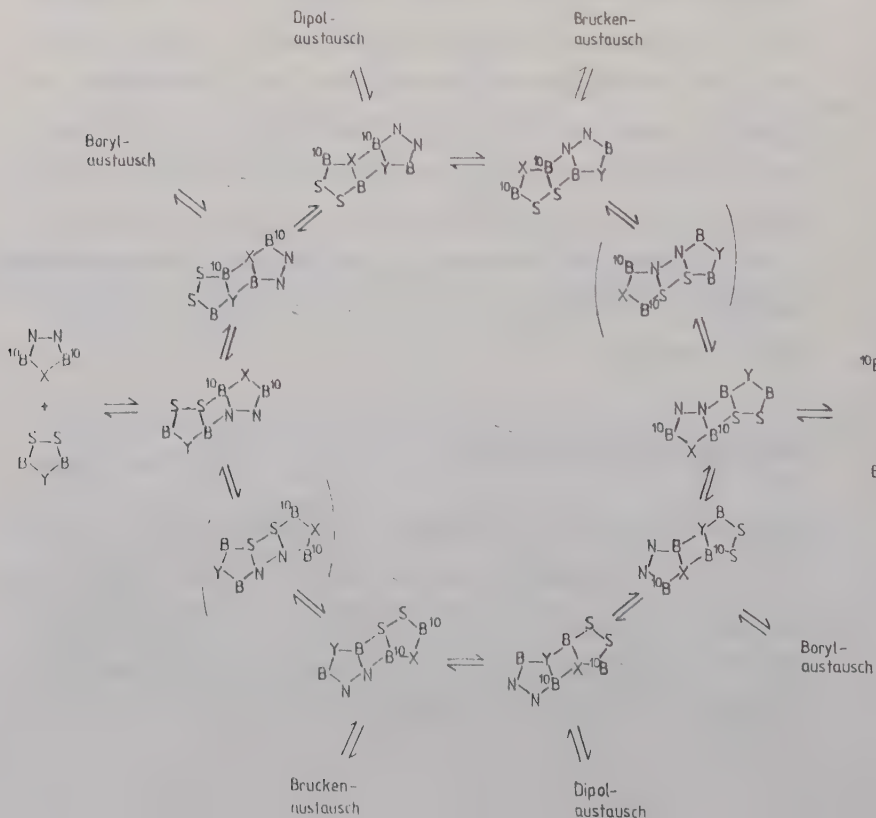
1.3 Zusammenfassende Diskussion

Der zur Exosubstitution führende Mechanismus wurde in Punkt 1.1.3 schon eingehend erläutert. Bezüglich des Endomechanismus wurde auf die beiden unterschiedlichen Konfigurationen der Adduktzwischenstufe (cis- und trans-) hingewiesen. Zu berücksichtigen ist ferner, daß in den Fällen, in denen ein

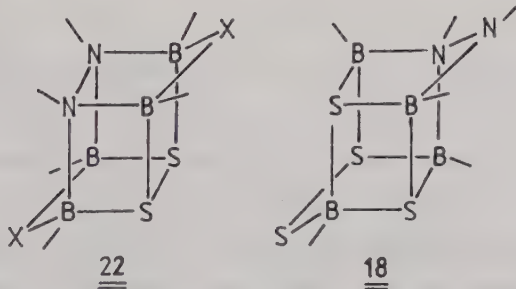
Brückenaustausch möglich ist, dieser schneller abläuft als der Borylgruppeneustausch.

Prinzipiell ließen sich der endo- und der Brückenaustausch über eine Zehnringzwischenstufe erklären. Der Zehnring muß hierzu konformativ sehr beweglich sein. Abbildung 10 zeigt die strukturell möglichen Zwischenprodukte, die sich ausgehend vom ersten Addukt zwischen zwei Ringen durch sukzessive 1.2-Verschiebung bilden können. Die in diesem Kreis sich gegenüberliegenden Zehnringe stellen jeweils Enantiomere dar.

Abb. 10: Prinzipiell mögliche Zwischenprodukte bei der Reaktion von zwei Fünfringen nach dem Zehnringmechanismus.



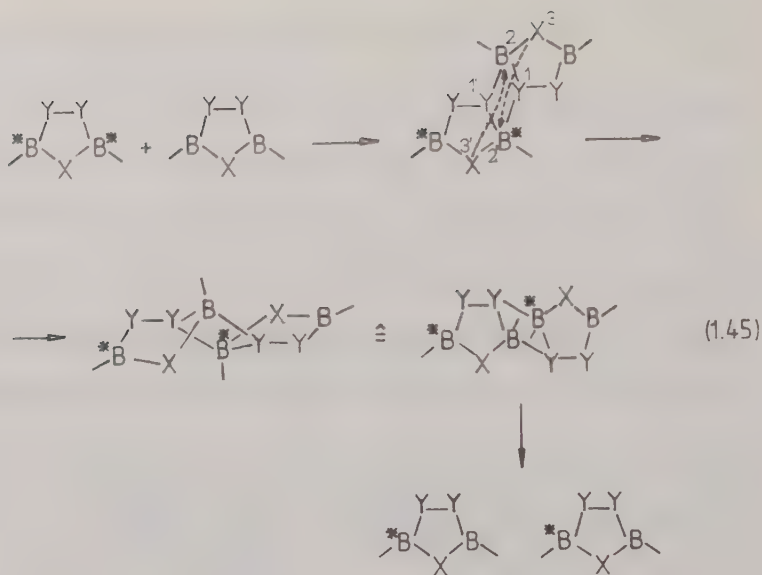
Die in Klammer stehenden "Addukte" sind nur der Vollständigkeit halber aufgeführt. Ihnen kommt keine reale Bedeutung zu, da SN-Wechselwirkungen in diesem System sicher vergleichsweise schwach sind. Es sind also drei Schritte notwendig, bis es zu einem Austausch der Hydrazin- gegen die Disulfidbrücke kommen kann. Wesentlich einfacher ist die Erklärung durch eine käfigartige Zwischenstufe 22 (siehe Gleichung (1.31))^{*)}. Auf die gleiche Weise ließe sich auch die Borylgruppenübertragung erklären (Gleichung (1.28), "Addukt" 18)⁷⁾.



18 und 22 unterscheiden sich voneinander nur durch Verdrehen der Ringe gegeneinander.

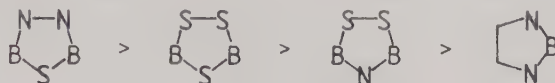
Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für den Borylgruppenaustausch ist ein Mechanismus, der eine Zehnringzwischenstufe zwar vermeidet, jedoch von der gleichen Startreaktion ausgeht. Über ein trans-Addukt zweier Ringe käme es zu zwei

zu^{*)}: Eine analoge Struktur postulierte D. NÖLLE³⁰⁾ für das Dimere des Tetramethyl-oxadiazadiborolidins.



1,3-Wanderungen der Boratome 2 und 2' (1.46). Der Rückseitenangriff von X am Bor führt über eine Art Walden-Umkehr zur Lösung der ursprünglichen B-X-Bindung. Es resultiert wiederum ein trans-Addukt zweier Fünfringe mit neuer Isotopenverteilung. Dieser Mechanismus sollte vor allem von der Wanderungsfreudigkeit der Heteroatome X diktiert werden. Bei allen bisher beschriebenen Versuchen stellt man immer rasche Reaktion fest, wenn X gleich Schwefel ist. Der sehr leicht polarisierbare Schwefel wird nur wenig von dem nicht koordinierten Boratom zur π -Absättigung herangezogen. Er steht dem wandernden Boratom als Adduktpartner zur Verfügung. Nicht so für X = N-CH₃. Die starke π -Wechselwirkung zwischen N und dem unkoordinierten Bor verhindert einen nukleophilen

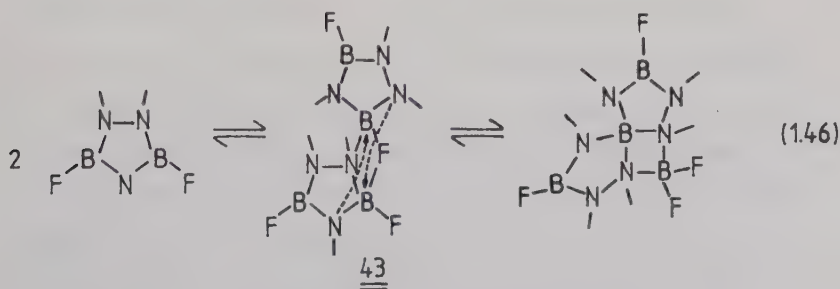
Angriff am Boratom, der zur Umlagerung erforderlich ist. Damit läßt sich die experimentell beobachtete qualitative Reaktivitätsabnahme für den Borylaustausch in der Reihe



begründen.

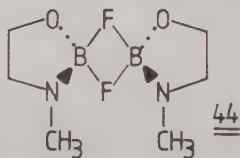
Die sogenannte "anomale Dimerisierung" von 2-Fluor-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaborolidin²⁸⁾ und 3.5-Difluor-1.2.4-trimethyl-1.2.4.3.5-triazadiborolidin³¹⁾ läßt sich nach den gleichen Prinzipien erklären:

Ausgehend von einem Addukt (43), in dem zwei Ringe über eine B-N- und eine B-F-Wechselwirkung aneinander addiert sind, laufen die beiden 1.3-Verschiebungen analog zu (1.45) ab. Durch die Koordination des exocyclischen Substituenten am Boratom des anderen Ringes entstehen nicht zwei neue Fünfringsysteme, sondern ein Tricyclus, bestehend aus zwei Fünfringen und einem Vierring (1.46)³¹⁾.



Eine Konkurrenz zwischen B-N- und B-F-Koordination zeigt auch das 2-Fluor-1.3.2-aza-oxaboracyclopentansystem. Bei zunehmenden

der Konzentrierung der Lösung bildet sich neben dem Trimeren, das durch B-N-Koordination entsteht, auch ein Dimeres, dem aufgrund spektroskopischer Befunde die Struktur 44 zugeordnet wird³²⁾.



2. Ligandenaustauschreaktionen an Fünfringheterocyclen des Bors mit Boranderivaten

Der Austausch von Substituenten an Heterocyclen des Bors bietet meist einen bequemen Zugang zu neuen Derivaten. So liefern beispielsweise dialkylamino- bzw. alkylthiosubstituierte Borazine mit Halogenboranen die entsprechenden B-Halogenborazine³³⁾. Das gleiche gilt für Tetraazadiborine³⁴⁾ und Triazadiborolidine³⁵⁾. Diese Reaktionen können prinzipiell über einen exocyclischen Vierzentrenmechanismus verlaufen³⁷⁾. Bei der Reaktion von Boroxin (HBO_3)₃ mit BF_3 werden jedoch nicht nur die Substituenten, sondern auch die Boratome ausgetauscht, wie durch Isotopenmarkierung nachgewiesen wurde³⁸⁾. Die Umsetzungen von Borazinen mit Borhalogeniden laufen ebenfalls unter Austausch der Boratome ab^{36,39)}. Erstmals untersuchte T. Taeger⁷⁾ den H_3C -/ Br -Austausch am Dimethyltrithiadiborolan (1) durch Einsatz des stabilen Borisotops ^{10}B . Er stellte fest, wie bereits in der Einleitung berichtet, daß die Substituenten zusammen mit den Ringboratomen ausgetauscht werden. Ähnlich wie bei Reaktionen unterschiedlich substituierter Trithiadiborolane untereinander (siehe Kapitel 1), sollte auch hier eine Abhängigkeit des Reaktionsweges von der Donorfähigkeit der Substituenten festzustellen sein. Um diese Vermutung zu prüfen, wurden die Trithiadiborolane $\text{Y}_2\text{B}_2\text{S}_3$ ($\text{Y}=\text{CH}_3$, Br , $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$, $(\text{CD}_3)_2\text{N}$) mit verschiedenen Boranderivaten BX_3 ($\text{X}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , Br , CH_3S , $(\text{CH}_3)_2\text{N}$) umgesetzt. Man kann bei Einsatz von markierten Ausgangsverbindungen wieder zwi-

schen der exocyclischen (2.1) und der endocyclischen (2.2) Reaktion unterscheiden.



Die Übertragbarkeit der an Trithiadiborolanen gewonnenen Ergebnisse auf andere Heterocyclen des Bors soll anhand einiger Beispiele im Abschnitt 2.3 gezeigt werden.

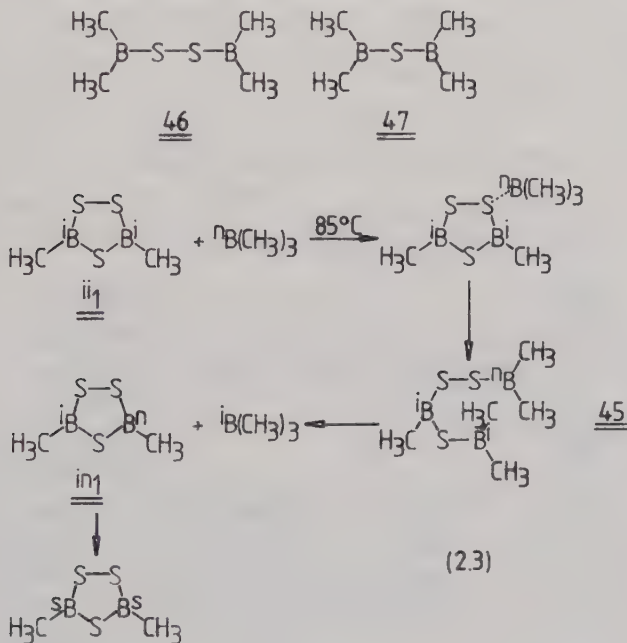
2.1 Reaktionen von Trithiadiborolanen $(\text{YB})_2\text{S}_3$ mit Borverbindungen BX_3

Genauso wie bei den Reaktionen der Trithiadiborolanringe untereinander ist der exocyclische Substituentenaustausch nicht feststellbar, wenn $\text{X}=\text{Y}$ ist. Diese Reaktionen sollen zuerst behandelt werden.

2.1.1 Umsetzung von Dimethyltrithiadiborolan (1) mit Trimethylboran $[\text{B}(\text{CH}_3)_3]$

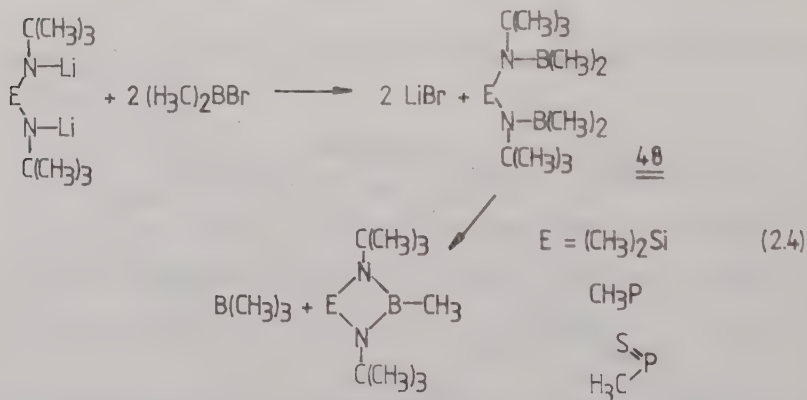
Trimethylboran reagiert mit isotopenmarkiertem Dimethyltrithiadiborolan (1ⁱⁱ) bei Raumtemperatur sehr langsam. Nach 16 Stunden konnte noch keine Reaktion nachgewiesen werden⁴⁰⁾. Bei erhöhter Temperatur (85°C) beobachtet man eine Abnahme der Signalintensität von $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ (86.6ppm) und eine Zunahme des Signals von 1 (70.3ppm). Die Intensität eines weiteren Signals bei 75.9ppm wächst etwas weniger rasch

als das bei 70.3 ppm. Es liegt nahe, dieses einem ringgeöffneten Zwischenprodukt 45 zuzuschreiben. Als Bezugsverbindung bietet sich das Tetramethyldiboryldisulfid 46 an, das bei 75.4 ppm absorbiert⁴¹⁾.

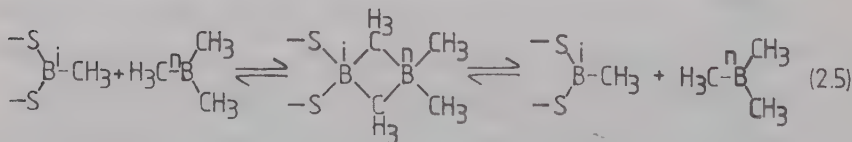


Nach einer Reaktionszeit von 23 Tagen bei 85°C findet man die Intensitätsverteilung: $\text{B}(\text{CH}_3)_3$: 69,7%; $\text{H}_3\text{C}-\text{B}(\text{CH}_3)_2-\text{S}-\text{S}-n\text{B}(\text{CH}_3)_3$: 11,9% und $(\text{CH}_3\text{B})_2\text{S}_3$: 18,4%. Das Signal der anderen Dimethylborylgruppe in 45 ($\text{H}_3\text{C}-\text{B}(\text{CH}_3)_2-\text{S}-\text{S}-n\text{B}(\text{CH}_3)_3$) würde man bei 79 ppm erwarten (47 absorbiert bei 78.7 ppm⁴¹⁾). Es ist jedoch höchstwahrscheinlich wegen der ^{10}B -Isotopenmarkierung und damit wegen des geringen ^{11}B -Gehaltes nicht beobachtbar. Das $\text{H}_3\text{C}-\text{BS}_2$ -Signal von 45 ist unter dem von $(\text{CH}_3\text{B})_2\text{S}_3$ verborgen.

Nach diesen Daten und Überlegungen erfolgt der Angriff des Trimethylborans am Disulfidschwefel. Der Grund dafür liegt in der besseren räumlichen Zugänglichkeit und der durch den α -Effekt benachbarter Elektronenpaare erhöhten Basizität eines Disulfanschwefels im Vergleich zum Schwefel der $>\text{B-S-B}<$ -Brücke. Das Anwachsen der ^{11}B -NMR-Signalintensität von $(\text{CH}_3\text{B})_2\text{S}_3$ belegt den endocyclischen Borylgruppenaustausch. Der endocyclische Reaktionsweg, insbesondere die Rückgewinnung des Trithiadiborolanrings erinnert stark an die Bildung viergliedriger Heterocyclen durch Abspaltung von $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ aus Verbindungen vom Typ 48⁴³:



Ein exocyclischer Ligandenaustausch zwischen ii_1 und $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ nach dem Vierzentrenmechanismus (2.5) ist nicht auszuschließen, jedoch ohne Methylgruppenmarkierung nicht beobachtbar.

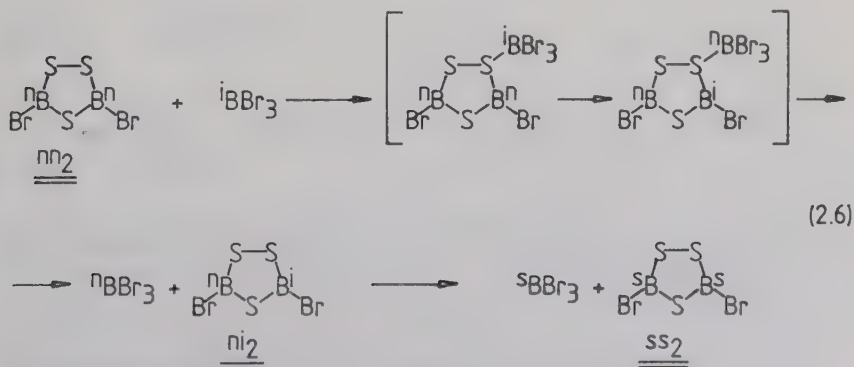


2.1.2 Umsetzung von Tribromboran ($^i\text{BBr}_3$) mit Dibromtrithiadiborolan (nn_2)

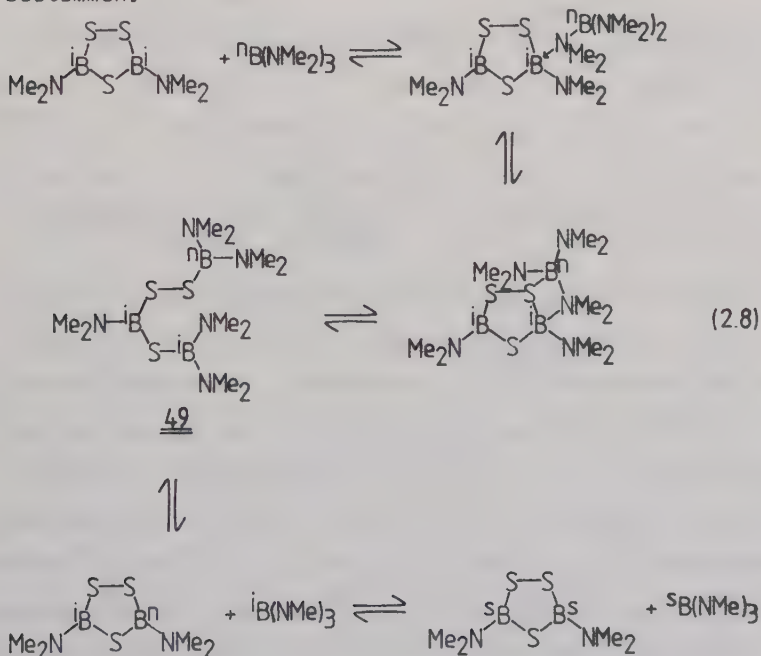
Die ^{11}B -NMR-Signalintensität von $\underline{\underline{2}}$ nimmt bei Raumtemperatur im Laufe der Zeit ab, während die von zunächst markiertem Tribromboran in gleichem Maße zunimmt. Das bedeutet, daß ein Austausch der Boratome stattfindet. Nach einiger Zeit wird statistische Verteilung der Borisotope erreicht. Dieses Ergebnis wird durch massenspektrometrische Analyse des Reaktionsgemisches bestätigt⁴⁰).

Ein Angriff der Lewissäure BBr_3 am Schwefel als basischem Zentrum sollte auch hier wieder die Reaktion einleiten. Ringgeöffnete oder anders geartete Zwischenstufen sind nicht beobachtet worden. Der Isotopenaustausch muß also sehr schnell verlaufen. Die Reaktion wird durch Gleichung (2.6) beschrieben.

Der wahrscheinliche Mechanismus der Reaktion wird unter 2.2 diskutiert. Der exocyclische Ligandenaustausch sollte (wie immer, wenn der Substituent nicht CH_3 ist) rascher ab-

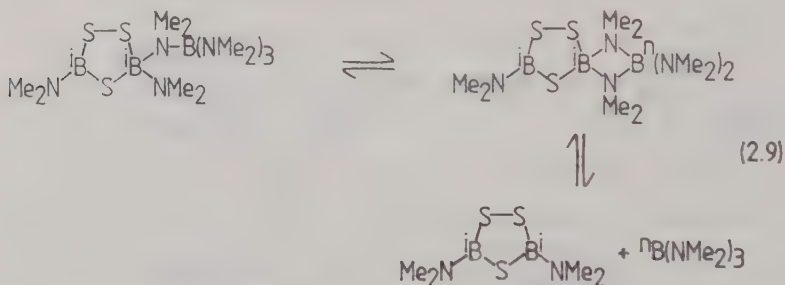


setzten Spezies im ^{11}B -NMR-Spektrum bemerkbar. Es fällt auf, daß beim vorliegenden Versuch stets ein Signal bei 33.2 ppm auftritt. Es wird umso intensiver, je weiter die Äquilibrierung fortschreitet. Eine Erklärung dafür bietet die Annahme einer Zwischenstufe 49, die durch Dimethylaminogruppenübertragung entsteht. Aus den Signalintensitäten einer äquilibrierten Reaktionsmischung läßt sich die Gleichgewichtskonstante für die Bildung von 49 zu $K = 3,9 \cdot 10^{-4}$ bestimmen.



In (2.8) wird angedeutet, daß der erste Schritt der Reaktion höchstwahrscheinlich die Koordination eines Stickstoffs des Tris(dimethylamino)borans am Ringboratom ist. Durch diese zusätzlich B-N-Wechselwirkung gewinnt sowohl der an dieses

Boratom gebundene Schwefel, als auch der Stickstoff der Ring-dimethylaminogruppe an Basizität. Diese können nun ihrerseits wieder am Bor des ${}^n\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ koordinieren. Im ersten Fall kommt es letztlich zum endocyclischen Boryl-gruppenaustausch, im zweiten Fall über den Vierzentrenmechanismus zum exocyclischen Ligandenaustausch, wie (2.9) zeigt. Der Nachweis der Exoreaktion gelingt wieder über



Isotopenmarkierung der Dimethylaminogruppe. Wie bei der Umsetzung von Bis(dimethylamino)trithiadiborolan "mit sich selbst" wurde mit ${}^{ii}_4(\text{d}_{12})$ gearbeitet. Die verwendete markierte Aminogruppe enthält neben Deuterium nur das Kohlenstoffisotop ${}^{12}\text{C}$ (${}^{13}\text{C}$ ist nur zu 0,05% vertreten). Somit zeigt die Verbindung ${}^{ii}_4(\text{d}_{12})$ kein ${}^{13}\text{C}$ -Signal. Nach Zugabe von $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ sind im anschließend aufgenommenen ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum die Signale von 4 (41.9 ppm) und Tris(dimethylamino)boran (39.9 ppm) im Verhältnis 1 : 3,1 vertreten. Dieses Verhältnis ändert sich im Laufe der Zeit nicht mehr. Durch die eingesetzten molaren Mengen errechnet sich ein theoretisches Verhältnis von 1 : 3,25. Das Protonenspektrum bestätigt auf gleiche Weise das Ergebnis. Während 4 kein Protonensignal liefert, erhält man unmittelbar nach Zusammen-

geben der Reaktionspartner zwei Signale bei 2.48 ppm (für 4) und 2.54 ppm (für $B(NMe_2)_3$). Sie verhalten sich wie 1 : 3,23. Die Dimethylaminogruppen sind folglich statistisch über die Reaktionspartner verteilt. Der exocyclische Ligandenaustausch läuft somit wesentlich rascher ab (nach 20 Minuten vollständig) als der endocyclische (60% Umsatz nach 173 Stunden).

2.1.5 Reaktion von Dimethyltrithiadiborolan 1 mit Tribromboran

Der Substituentenaustausch Brom gegen Methyl folgt nur dem endocyclischen Mechanismus. Dies wurde von T. Taeger⁷⁾ aus ^{10}B - und ^{11}B -NMR-Spektren von Reaktionsmischungen und aus Massenspektren der Reaktionsprodukte gefolgert. Abbildung 11 zeigt den zeitlichen Verlauf der Signalintensitäten einer

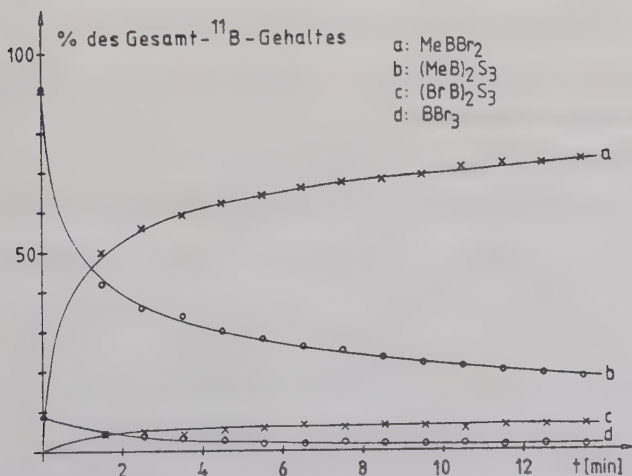


Abb. 11: Signalintensitäten von Edukten und Produkten der Umsetzung (2.10) in Abhängigkeit von der Zeit.

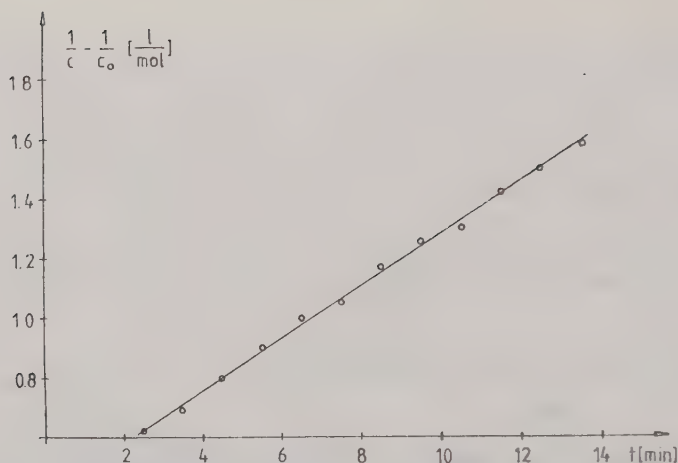
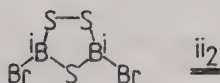
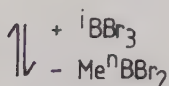
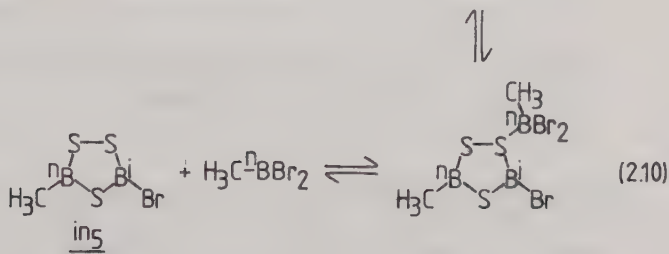
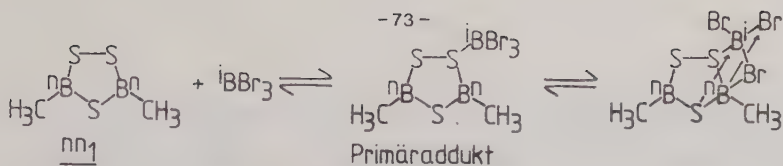


Abb. 12: Überprüfung der Reaktionsordnung $n=2$ der Umsetzung nach (2.10).

typischen Umsetzung von 1 mit ${}^i\text{BBr}_3$. Die Summe der Signalintensitäten von $(\text{MeB})_2\text{S}_3$ und dem gebildeten MeBBr_2 bleibt im Rahmen der Meßgenauigkeit während des Versuchs konstant, wie man es bei alleiniger Endoreaktion erwartet. Die Frage nach der Reaktionsordnung wird durch die Abbildung 12 beantwortet. Beim Auftragen von $\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}$ gegen t erhält man eine Gerade. Es ist also die Bedingung für eine Reaktion nach zweiter Ordnung bei gleicher Anfangskonzentration der Reaktionspartner erfüllt⁴⁴⁾. Aus der Steigung läßt sich die Geschwindigkeitskonstante zu $k = 9.2 \cdot 10^{-2} \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{sec}}$ bestimmen. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion muß also die Bildung des Primäradduktes sein. Alle nachfolgenden Schritte im Reaktionsgeschehen laufen schneller ab.

Dimethyltrithiadiborolan und sein erstes Reaktionsprodukt in_5 unterscheiden sich in der Geschwindigkeit der Abreaktion mit ${}^i\text{BBr}_3$ recht wenig, da ansonsten der Graph in Abbildung 12 einen merklichen Knick aufweisen müßte.



Bei der zeitlichen Verfolgung der Umsetzung nach (2.10) fällt auf, daß weder Bortribromid noch das Dimethyltrithia-diborolan völlig abreagieren. Es muß sich also ein Gleichgewicht einstellen. Aus den Intensitäten der entsprechenden Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum von unmarkiert durchgeführten Versuchen läßt sich die Gleichgewichtskonstante nach (2.11) berechnen:

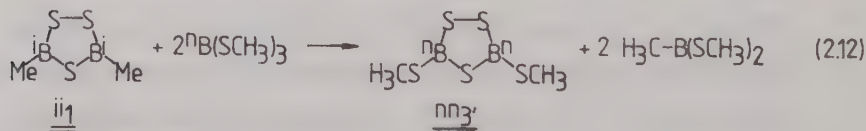
$$K = \frac{x_{\text{S}_2\text{BBr}} \cdot x_{\text{MeBBr}_2}}{x_{\text{S}_2\text{BMe}} \cdot x_{\text{BBr}_3}} = 36 \quad (2.11)$$

Den gleichen Wert für K erhält man auch bei der Umsetzung von $(\text{BrB})_2\text{S}_3$ (2) mit Methyltribromboran. Die Lewisäure H_3CBBr_2 greift folglich auch den Trithiadiborolanring an und überträgt endocyclisch eine Methylgruppe. Der exocyc-

lische CH_3 -Gruppenaustausch ist auszuschließen, zumal er bereits bei (2.10) zu einer Nebenreaktion geführt hätte.

2.1.6 Umsetzung von Dimethyltrithiadiborolan (1) mit Tris(methylthio)boran

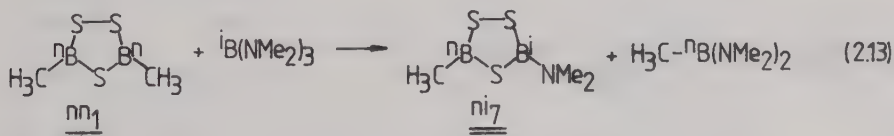
Die Reaktion von 1 mit $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ erfolgt sehr langsam. Nach 315stündiger Reaktion beträgt der Umsatz erst 18.7%. Aus den beobachteten Signalintensitäten errechnet sich der Anteil des Endomechanismus im Mittel zu 97%. Die Abweichung vom 100prozentigen Endoaustausch liegt im Rahmen der Meßungengenauigkeit, die bei kleinen Umsatzraten größer wird. Als Reaktionsprodukte entstehen nach Gleichung (2.12) Methylbis(methylthio)boran und Bis(methylthio)trithiadiborolan (3').



2.1.7 Umsetzung von Dimethyltrithiadiborolan (1) mit Tris(dimethylamino)boran

Die Abbildungen 13a ,b und c zeigen die ^{11}B -NMR-Spektren von Reaktionsgemischen der beiden Ausgangssysteme nach 19 Stunden. Durch die unterschiedliche Isotopenmarkierung der Reaktionspartner wird die Signalzuordnung erleichtert. Die beiden Peaks bei 9.2 und 12.8 ppm (A und A') stammen von Addukten, die Ringboratome enthalten müssen, da sie nur dann

nicht auftreten, wenn isotopenmarkiertes 1 eingesetzt wurde. Das Signal B zeigt noch unumgesetztes $B[N(CH_3)_2]_3$ (27.5 ppm) an, während Signal C (70.1 ppm) unumgesetztem 1 zuzuordnen ist. Das entstehende Dimethylaminotrithiadiborolan absorbiert bei 46.4 ppm (D). Da aus Wahrscheinlichkeitsgründen zuerst das Methyltrimethylaminotrithiadiborolan (7) entsteht, ist das entsprechende Signal der $(CH_3)_2N-BS_2$ -Gruppe im Vergleich zu 4 um 1.4 ppm zu tieferem Feld verschoben. Die Schulter des Signals C rührt von der H_3C-BS_2 -Gruppe aus 7 her. Wird zur Reaktion unmarkiertes Tris(dimethylamino)boran verwendet, ist die Intensität des D-Signals hoch, bei markiertem $B(NMe_2)_3$ entsprechend niedrig. Diese Beobachtung spricht für einen endocyclischen Ablauf des Substituentenaustauschs nach Gleichung (2.13).



Das formal entstehende $H_3C-B(NMe_2)_2$ ist in den Spektren der Abbildung 13 bei 33 ppm nur mit geringer Intensität zu erkennen. Da $H_3C-B(NMe_2)_2$ mit $H_3C-B(SCH_3)_2$ stark exotherm die Amino- und Mercaptogruppen austauscht, während $B(NMe_2)_3$ relativ langsam reagiert⁴⁵⁾, ist wahrscheinlich, daß das Bis(dimethylamino)methylboran nach seinem Entstehen schneller mit einem weiteren Dimethyltrithiadiborolan unter Ringöffnung reagiert als Tris(dimethylamino)boran. Gleichung (2.14) faßt dies zusammen. Die Gruppierungen $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{B}-\text{S}-\text{S} \\ \diagup \\ \text{Me}_2\text{N} \end{array}$ (E) und $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{B}-\text{S} \\ \diagup \\ \text{Me}_2\text{N} \end{array}$ (F) erklären die in den Spektren zu beobachtenden Signale bei 43.0 und 44.0 ppm. Ihre Intensität ist bei Ver-

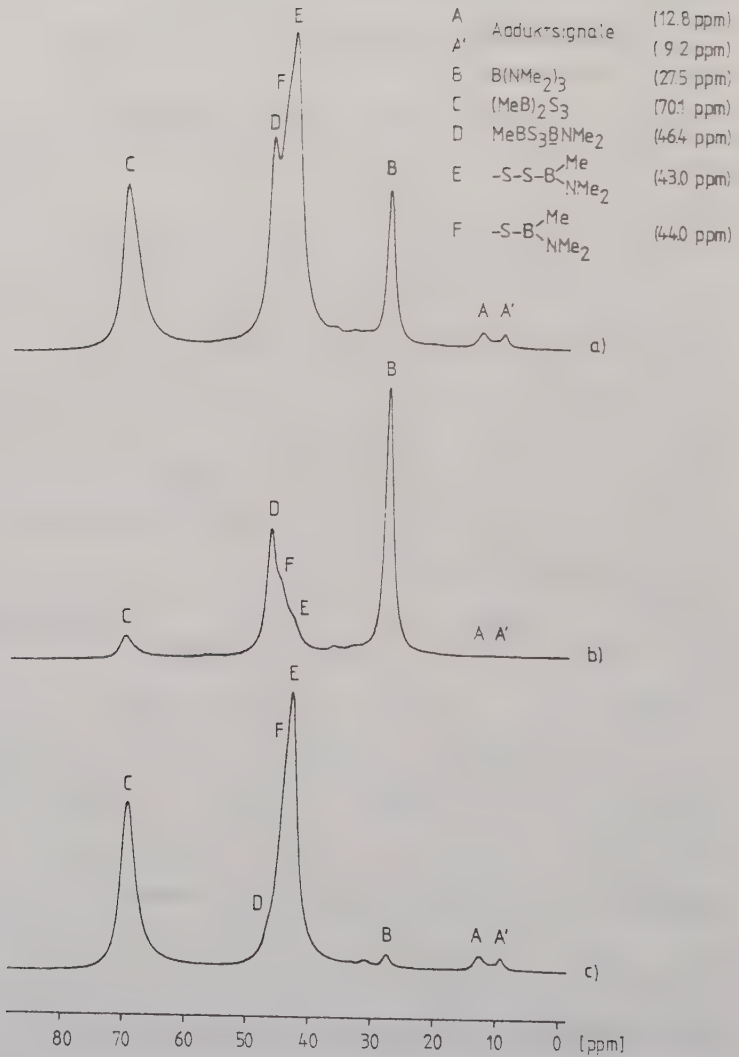


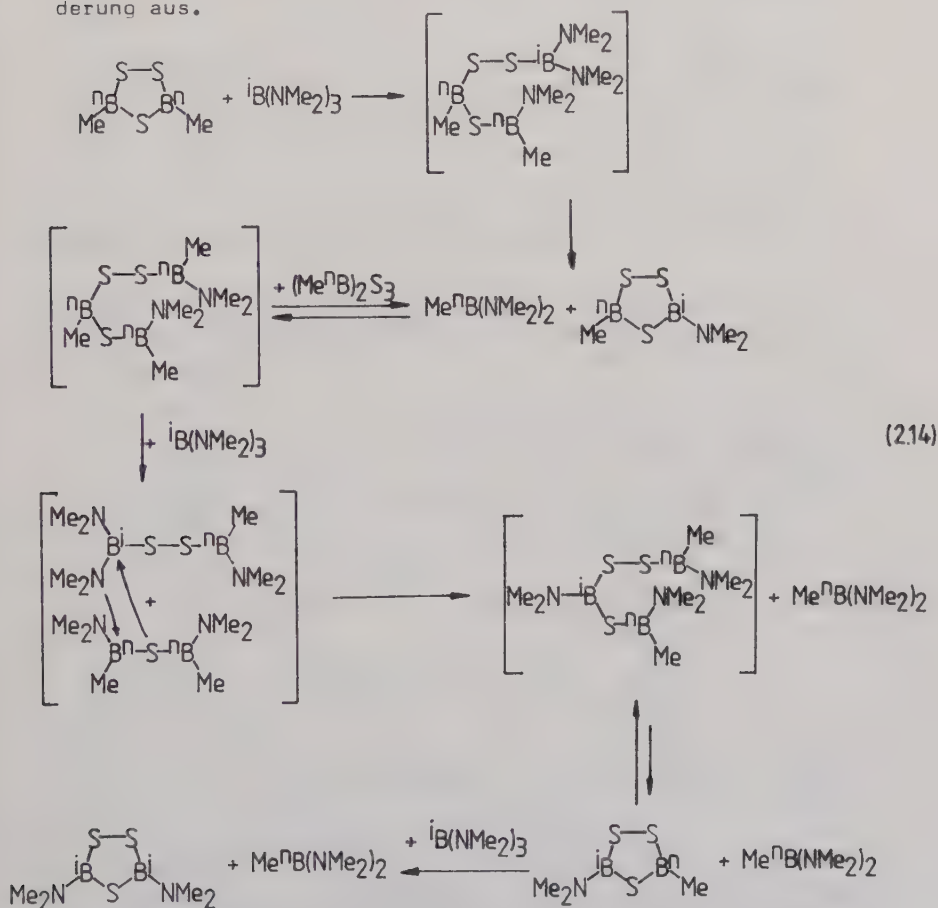
Abb. 13: ^{11}B -NMR-Spektren der Reaktion von

a) $(CH_3^nB)_2S_3$ mit $^nB[N(CH_3)_2]_3$,

b) $(CH_3^iB)_2S_3$ mit $^nB[N(CH_3)_2]_3$ und

c) $(CH_3^nB)_2S_3$ mit $^iB[N(CH_3)_2]_3$.

wendung von i_1 klein. Dies schließt eine Methylgruppenwanderung aus.



Die hohe Bildungstendenz des Bis(dimethylamino)trithiadiborolans führt letztlich dazu, daß keine polymeren Produkte entstehen, sondern wieder das Ringsystem 4⁴⁹⁾.

2.1.8 Reaktion von Dibromtrithiadiborolan (ii_2) mit Trimethylboran

Nachdem bei Raumtemperatur keine Reaktion festgestellt werden konnte, wurde die Mischung bei 85°C gehalten und die Konzentrationsänderungen ^{11}B -NMR-spektroskopisch verfolgt. Diese sind in Abbildung 14 gegen die Zeit aufgetragen. Die Summe der Signalintensitäten von $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ und dem entstehenden $(\text{H}_3\text{C})_2\text{BBr}$ ist im Rahmen der Meßgenauigkeit zeitlich konstant. Das heißt, der Ligandenaustausch H_3C - gegen Br - er-

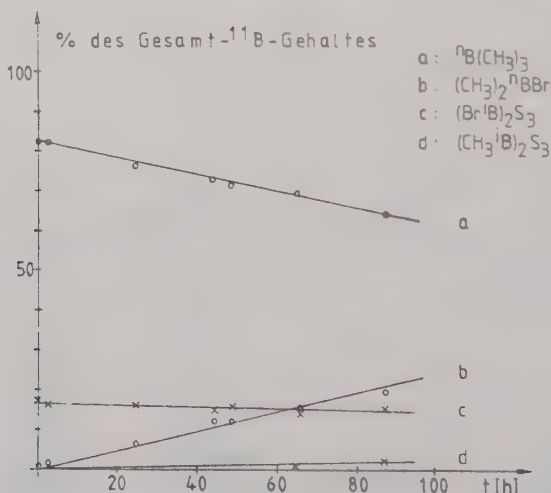
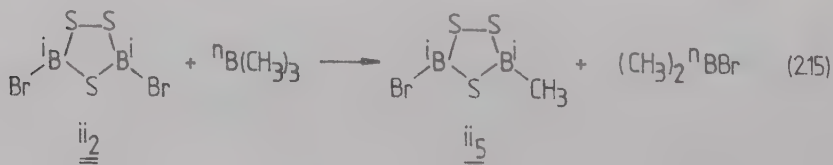


Abb. 14: Zeitliche Abhängigkeit der ^{11}B -NMR-Signalintensitäten der Umsetzung nach Gleichung (2.15).

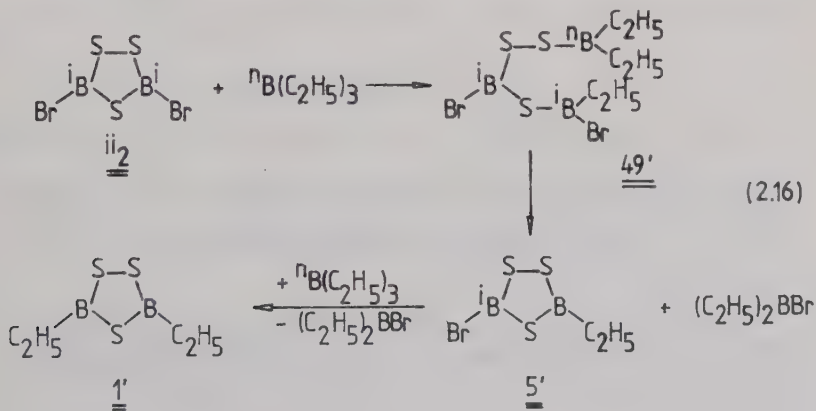
folgt ohne Austausch der Boratome. Es handelt sich also um einen rein exocyclischen Substituentenersatz.



Es ist erstaunlich, daß in diesem Fall das Trimethylboran nicht am basischeren Schwefel angreift, sondern am Brom. Der Grund hierfür liegt wohl in der sterisch weniger behinderten Zugänglichkeit der Bromatome für einen elektrophilen Angriff (siehe Abschnitt 2.2).

2.1.9 Reaktion von Dibromtrithiadiborolan (ii₂) mit Triethylboran

Die Reaktion zwischen ii₂ und $B(C_2H_5)_3$ wurde bei 60°C durchgeführt. Neben den nach (2.16) erwarteten Reaktionsprodukten fand sich im ^{11}B -NMR-Spektrum auch ein wenig intensives Signal bei 63.5 ppm. Es kann einem ringgeöffneten Produkt mit der Gruppe $-S-B(C_2H_5)_2$ zugeordnet werden. Die in 49' vorhandene $-S-S-B(C_2H_5)_2$ -Gruppe ist im ^{11}B -NMR-Spektrum vermutlich

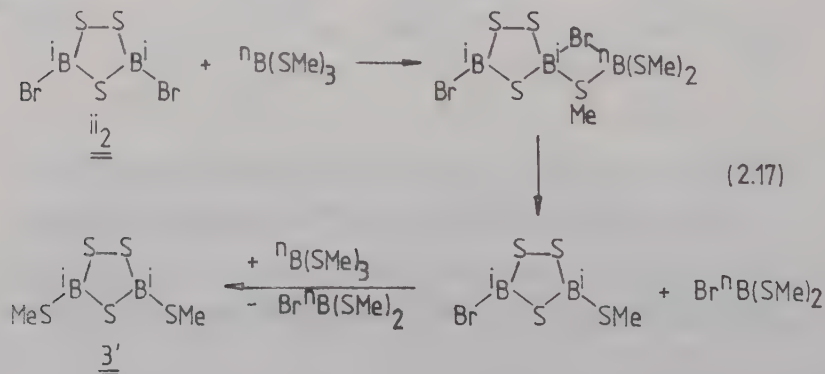


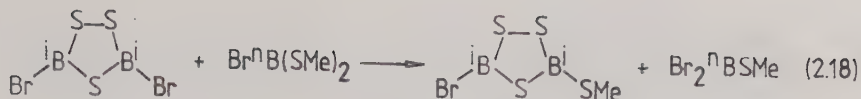
unter dem Signal der $S_2B-C_2H_5$ -Gruppe von 5' verborgen. Die Abnahme der Signalintensität von Triethylboran ist etwas größer als die Zunahme des Diethylborbromid-Signals. Ein Teil muß folglich nach dem Endmechanismus reagiert haben.

Die Auswertung der Intensitäten nach 111stündiger Reaktionszeit führt zu einem Exo : Endo-Verhältnis von 93 : 7. Eine Konkurrenz des Diethylborbromids für die Ethylgruppenübertragung ist auszuschließen, da kein Ethylbordiibromid, das dabei entstehen müßte, nachweisbar ist.

2.1.10 Umsetzung von Dibromtrithiadiborolan (ii_2) mit Tris(methylthio)boran

Abbildung 15 zeigt den zeitlichen Verlauf der ^{11}B -NMR-Signallintensitäten aller an der Reaktion beteiligten Spezies. Die Umsetzung verläuft sehr rasch. Die starke Zunahme des Signals bei 56.9 ppm, das durch Überlagerung von ii_2 und $\text{BrB}(\text{SCH}_3)_2$ zustandekommt, legt den alleinigen exocyclischen Ligandenaustausch nahe. Dies bestätigt auch die Berechnung (Versuch 26). Mit vergleichsweise geringer Intensität tritt das Signal von $\text{Br}_2\text{B}-\text{SCH}_3$ auf; dies zeigt eine Folgereaktion (2.18) an, die, wegen der im Vergleich zu $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ geringeren Basizität der Schwefelatome in $\text{BrB}(\text{SCH}_3)_2$, jedoch langsamer abläuft, als die Mercaptogruppenübertragung ausgehend von Tris(methylthio)boran.





Ein Endoaustausch kann ausgeschlossen werden, da dann die Intensität des Peaks bei 64 ppm ($\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{B}(\text{S}-\text{S})_2$) sehr viel rascher ansteigen müßte.

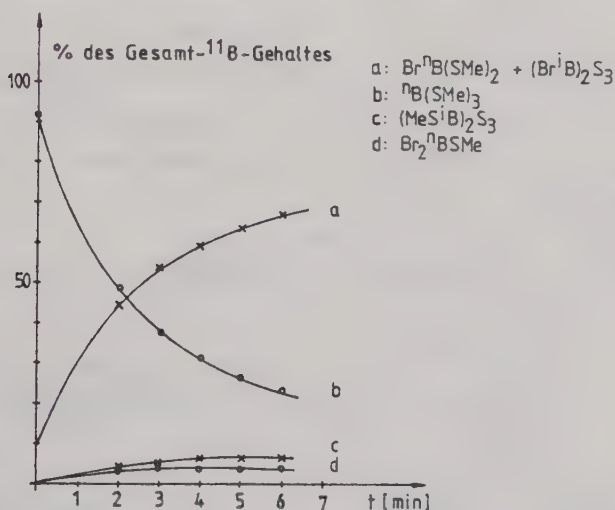


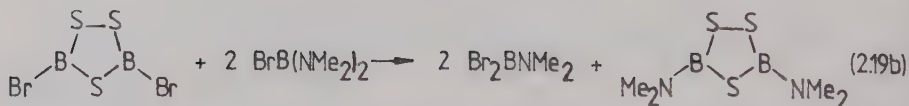
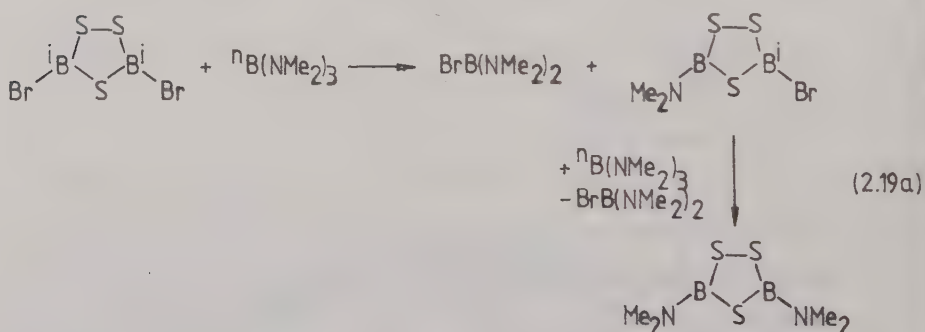
Abb. 15: Zeitlicher Verlauf der ^{11}B -NMR-Signalintensitäten der Umsetzung nach (2.17) und (2.18).

2.1.11 Umsetzung von Dibromtrithiadiborolan ($\text{Br}_2\text{B}(\text{S})_2$) mit Tris(dimethylamino)boran

Die Reaktion von $\text{Br}_2\text{B}(\text{S})_2$ mit dem basischen $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ erfolgt in C_6D_6 spontan. Als Reaktionsprodukte lassen sich nicht nur Bis(dimethylamino)trithiadiborolan (4) und Bis(dimethylamino)bromboran (50) identifizieren. Es entsteht in merklicher

Menge auch Dimethylaminodibromboran. In weiteren Versuchen wurde bestätigt, daß 2 noch sehr rasch durch 50 aminiert wird.

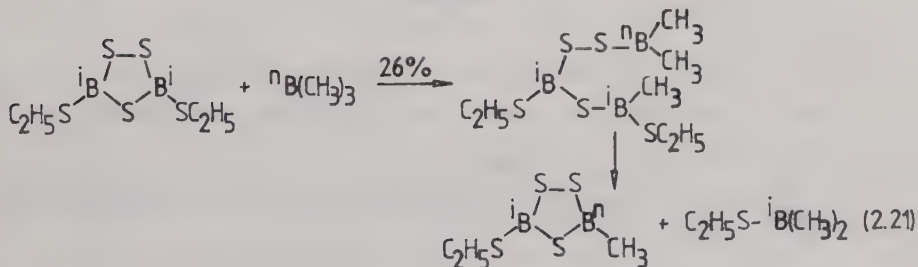
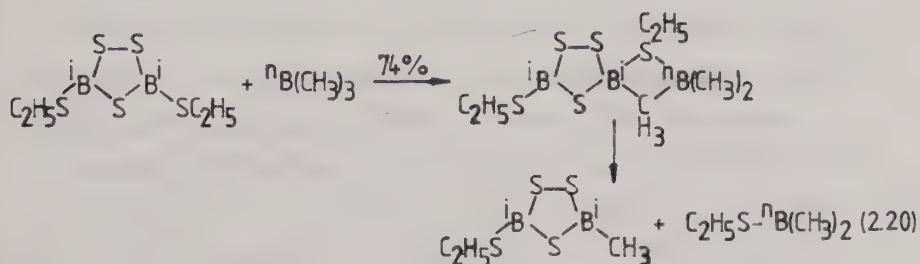
Die Umsetzung nach (2.19) führt im Mittel mehrerer Versuche mit 95% zum Exo- und 5% zum Endosubstitutionsprodukt. Man muß wie bei (2.8) annehmen, daß eine Dimethylaminogruppe ein Ring-Boratom angreift. Dieses trägt ebenfalls einen Substituenten, der über freie Elektronenpaare verfügt und somit den exocyclischen Austausch begünstigt. Der Endoprozeß kommt daher nur in stark untergeordnetem Maße zur Geltung.



2.1.12 Reaktion von Bis(ethylthio)trithiadiborolan (ii₃) mit Trimethylboran

Die Reaktion verläuft bei 85°C in C₆D₆ sehr langsam. Selbst nach 160 Stunden betrug der Umsatz bei einem typischen Versuch nur 7%. Neben den Signalen der Ausgangsverbindungen

bei 86.6 ppm für $B(CH_3)_3$ und 64.3 ppm für $i\text{-}B_3$ treten im ^{11}B -NMR-Spektrum relativ schwache Signale bei 76.2 ppm ($-S-S-B\begin{smallmatrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{smallmatrix}$), 74.0 ppm ($-S-B\begin{smallmatrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{smallmatrix}$) und 70 ppm (S_2B-CH_3) auf. Diese können wiederum zum Teil ringgeöffneten Produkten zugeordnet werden. Aus den Intensitäten der ^{11}B -NMR-Signale folgt ein Exo : Endo-Verhältnis von etwa 74 : 26.

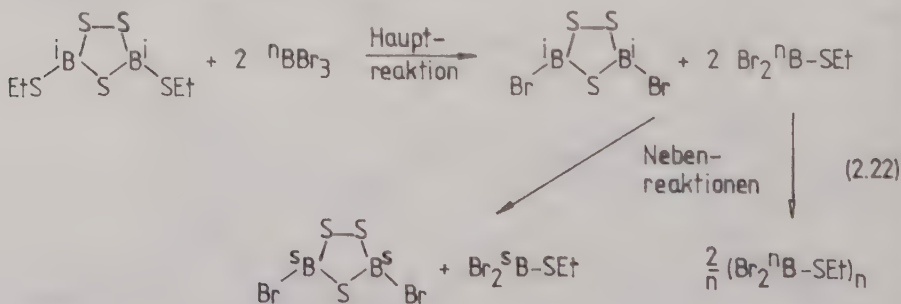


2.1.13 Reaktion von Bis(ethylthio)trithiadiborolan ($i\text{-}B_3$) mit Tribromboran

Der Substituentenaustausch nach (2.22) führt zum Dibromtrithiadiborolan. ^{11}B -NMR-spektroskopisch läßt sich zeigen, daß unmittelbar nach Zusammengeben der Reaktionspartner nur Produkte vorhanden sind, die vom alleinigen Austausch nach

dem Exomechanismus herrühren. Das bei dieser Reaktion entstehende $C_2H_5S-BBr_2$ assoziiert langsam, vermutlich zum Trimeren⁴⁷⁾. Im Laufe der Zeit kommt es jedoch in Nebenreaktionen langsam zum endocyclischen Borylgruppenaustausch; aller Wahrscheinlichkeit nach findet diese zwischen $C_2H_5S-BBr_2$ und dem entstandenen Bromring ii_2 statt.

Die in Substanz durchgeführte Reaktion zeigt unmittelbar nach der Durchmischung der Reaktionspartner nur exocyclische Ligandenübertragung. Wie ^{11}B -NMR- und massenspektrometrische Untersuchungen zeigen, steigt der Anteil an Endoreaktion nach einigen Stunden bis auf 41% an.



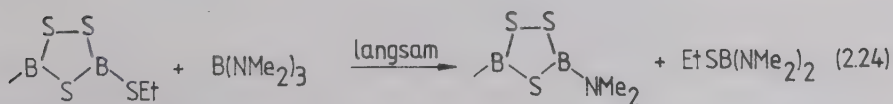
2.1.14 Reaktion von Bis(ethylthio)trithiadiborolan (ii_3) mit Tris(dimethylamino)boran

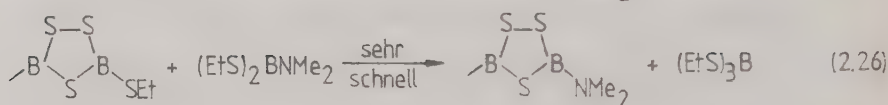
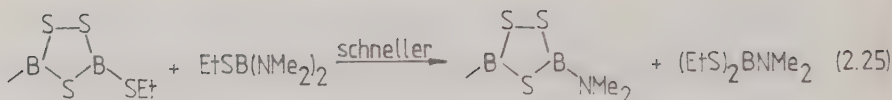
Die Abbildungen 16a und 16b zeigen den zeitlichen Verlauf der ^{11}B -NMR-Signalintensitäten der Umsetzung von ii_3 mit $B[N(CH_3)_2]_3$. Man sieht, daß von Anfang an alle vier möglichen Teilchen $(RS)_n B(NR_2)_{3-n}$ des Gleichgewichts (2.23) auftreten.



Die Geschwindigkeit der Trisaminoboran- und der Bis(ethylthio)trithiadiborolanbildung durchläuft ein breites Maximum. Gleiches gilt für die Zunahme der Konzentrationen aller übrigen Reaktionspartner. Dieser Kurvenverlauf erinnert an eine Autokatalyse, das heißt, das mit dem Edukt am schnellsten reagierende Teilchen wird im Laufe der Umsetzung erst gebildet. Bemerkenswert ist weiterhin die anfänglich starke Zunahme der Konzentration an $B(SC_2H_5)_3$, obwohl seine Gleichgewichtskonzentration, wegen der großen Menge anwesenden Trisaminoborans viel kleiner sein müßte. Diese Beobachtungen finden folgende Erklärung:

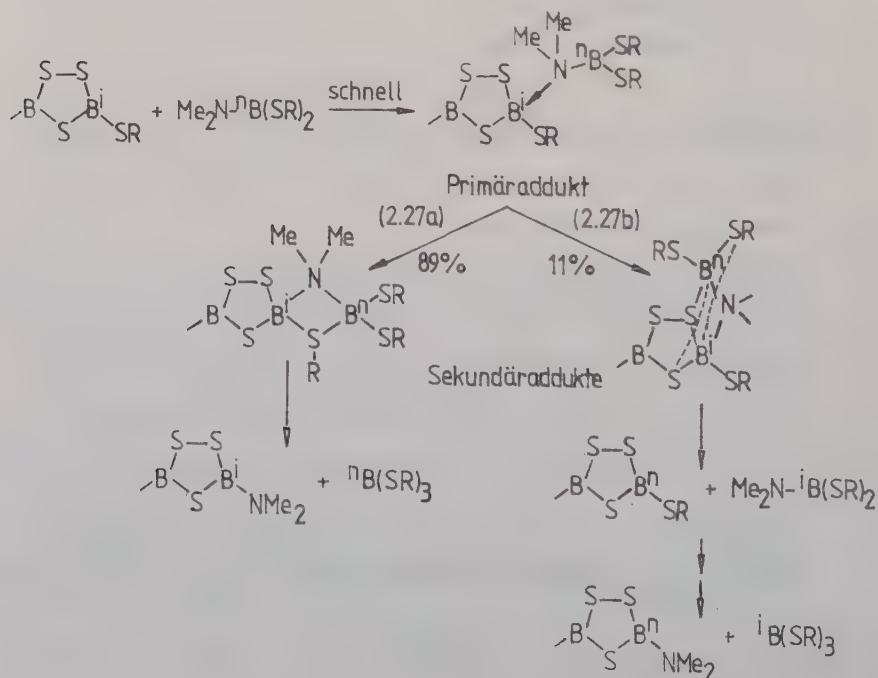
Das Trisaminoboran greift 3 nukleophil an. Sein Boratom muß sich, um eine Abreaktion zu gewährleisten, elektrophil an ein Schwefelatom addieren. Durch die beiden restlichen Stickstoffatome am Bor ist dieses jedoch so gut abgesättigt, daß die elektrophile Addition an den Schwefel relativ unwahrscheinlich, d.h. die makroskopisch beobachtbare Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend klein ist. Dies ändert sich, wenn die Zahl der N-Atome am Bor abnimmt. Folglich nimmt die Wahrscheinlichkeit für den zweiten Schritt des Substituentenaustauschs in der Reihe $(Me_2N)_3B < (Me_2N)_2B(SET) < (Me_2N)B(SET)_2$ zu. Das nach Reaktion (2.24) gebildete $(Me_2N)_2B(SET)$ reagiert also schneller mit 3 als $B(NMe_2)_3$. Dies führt zu einer kleinen Menge $(Me_2N)B(SET)_2$, das die höchste Reaktivität besitzt.





Die Fähigkeit zur Bildung des Primäradduktes nimmt mit der Donorfähigkeit des Stickstoffs in der Reihe $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{B} > (\text{Me}_2\text{N})_2\text{BSR} > \text{Me}_2\text{NB}(\text{SR})_2$ ab, also genau entgegengesetzt zur Reaktivität beim Ligandenaustausch. Daraus folgt, daß der zweite Schritt, nämlich die Koordination des BX_3 -Boratoms an ein Schwefelatom, der geschwindigkeitsbestimmende der Reaktion sein muß.

Diese Überlegungen und die Auswertung der Signalintensitäten führen zu dem in (2.27) dargestellten Reaktionsschema.



Der nur zu 11% ablaufende Mechanismus führt nach (2.27b) zum Boraustausch. Der nachgeschaltete $\text{Me}_2\text{N}/\text{SR}$ -Austausch muß jedoch wieder schnell ablaufen, da sonst ein Ansteigen der Intensität des 64 ppm-Signals zu beobachten sein müßte.

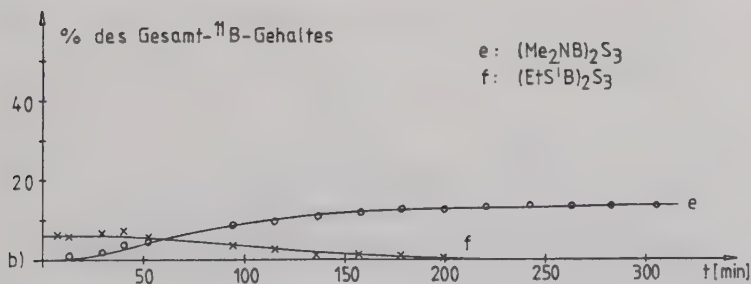
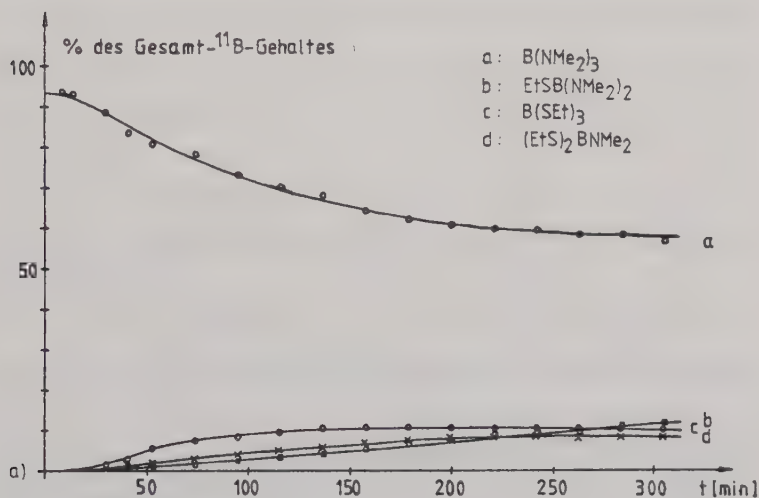


Abb. 16: Änderung der ^{11}B -Signalintensitäten bei der Reaktion

(2.27): a) von $\text{B}(\text{NMe}_2)_n(\text{SET})_{3-n}$,

b) von $(\text{EtSB})_2\text{S}_3$ und $(\text{Me}_2\text{NB})_2\text{S}_3$.

2.1.15 Umsetzung von Bis(dimethylamino)trithiadiborolan (ii_4) mit Trimethylboran

Diese Reaktion wurde wiederum bei 85°C durchgeführt, um eine hinreichend schnelle Abreaktion zu gewährleisten. Abbildung 17 beinhaltet die zeitlichen Änderungen aller im Gemisch beobachteten ^{11}B -NMR-Signalintensitäten. Man erkennt, daß die Konzentration von $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ (86.6 ppm) rasch abnimmt, und dafür das Signal bei 45.1 ppm wächst. Letzteres stammt von ii_4 , das nur einen sehr geringen Teil zur Intensität dieses Signals beiträgt, und von entstandenem Dimethylamino-dimethylboran. Die vergleichsweise starke Zunahme des Signals bei 70 ppm, das dem Produkt 1 zu-

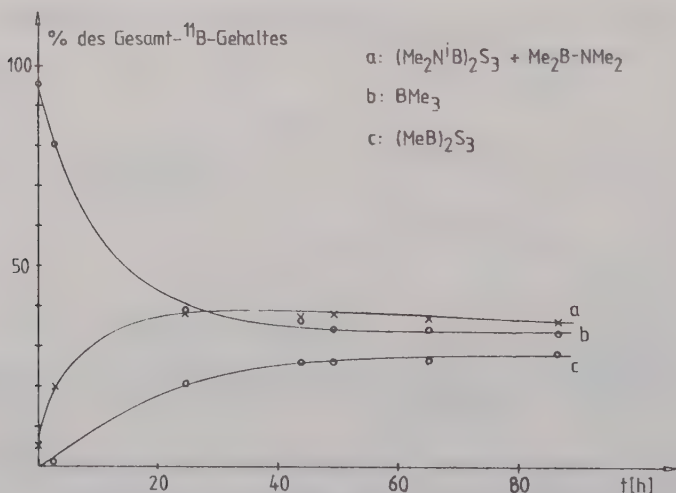
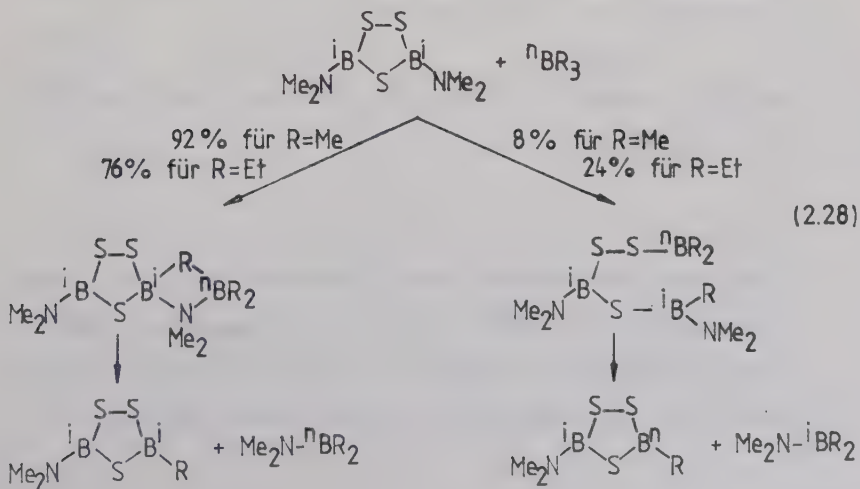


Abb. 17: Zeitlicher Verlauf der ^{11}B -NMR-Signalintensitäten bei der Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{NB})_2\text{S}_3 + \text{BMe}_3$.

zuordnen ist, deutet auf eine Beteiligung des Endomechanismus im Reaktionsverlauf hin. Ein weiteres gutes Indiz für die Ringöffnung ist wieder das Signal bei 76 ppm, das einer $-S-S-B(CH_3)_2$ -Gruppe entspricht. Das Exo : Endo-Verhältnis beträgt 92 : 8. Bei einer bei Raumtemperatur durchgeführten Reaktion wurden massenspektrometrisch 98% Exo- und 2% Endoreaktion gefunden⁴⁰⁾, was im Rahmen der Meßgenauigkeit praktisch ausschließlich Substituenten- ohne Boraustausch entspricht.

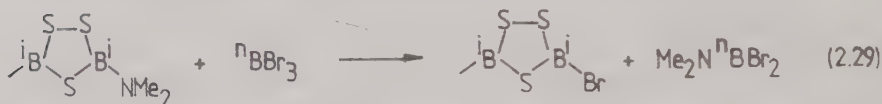
2.1.16 Umsetzung von Bis(dimethylamino)trithiadiborolan ($i\text{B}_4$) mit Triethylboran

In der bei 60°C gehaltenen Reaktionsmischung ist in einem nach 6 Tagen aufgenommenen ^{11}B -NMR-Spektrum wieder ein Signal mit 2,8% der Gesamtintensität zu beobachten, das aus einer Ringöffnung resultiert. Es liegt bei 78.1 ppm und ist einer $-S-S-B(C_2H_5)_2$ -Gruppe zuzuordnen. Die Auswertung der Signalintensitäten ergibt 76% Exo- und 24% Endoreaktion.



2.1.17 Reaktion zwischen Bis(dimethylamino)trithiadiborolan 4 und Tribromboran⁴⁰⁾

Die bei Raumtemperatur spontane Reaktion schlägt in Lösung ausschließlich den Exoreaktionsweg ein. Die Lewisäure BBr_3 greift am basischsten Zentrum, dem Dimethylaminostickstoff, an und überträgt ein Bromatom auf den Ring (2.29).



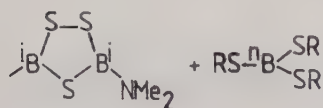
Das entstehende Dimethylamino-dibromboran reagiert nur sehr langsam unter endocyclischem Borylgruppenaustausch mit den im Reaktionsgemisch vorhandenen Ringen.

Die in Substanz durchgeführte Reaktion weist eine geringere Produktselektivität auf. Man beobachtet hierbei zu 7% auch Borylgruppenaustausch. Durch sterisches Blockieren des Angriffs auf den Aminostickstoff läßt sich die Reaktion über ein BBr_3 -Addukt am Schwefel vollständig zum endocyclischen Austausch lenken. Siehe dazu Abschnitt 2.5.

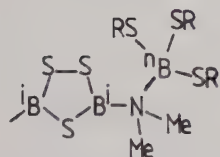
2.1.18 Reaktion zwischen Bis(dimethylamino)trithiadiborolan (ii₄) und Tris(methylthio)boran

Die bei Raumtemperatur sehr langsam ablaufende Reaktion folgt dem Exomechanismus. Es ist bemerkenswert, daß diese Umsetzung sehr viel langsamer ist, als die von Bis(ethylthio)trithiadiborolan mit $\text{Me}_2\text{N}-\text{B}(\text{SR})_2$, obwohl die Zwischenstufen komplementär zueinander sind, wie (2.30) zeigt.

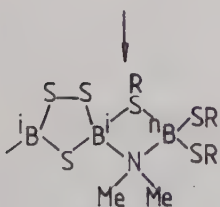
Die höhere Acidität des in ein Fünfringsystem eingespannten Bors im Vergleich zum offenkettigen Boran verursacht eine stärkere B-N- π -Bindung in 4 im Vergleich zu $\text{Me}_2\text{N}-\text{B} \begin{smallmatrix} \text{SR} \\ \text{SR} \end{smallmatrix}$. Damit



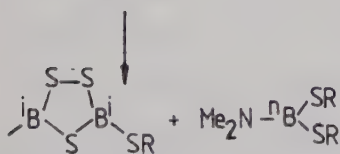
langsam



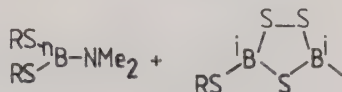
Primäraddukte



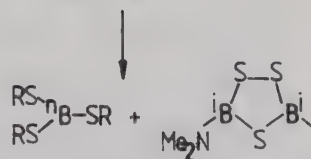
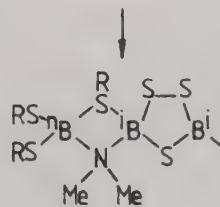
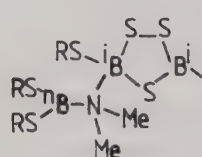
Sekundäraddukte



(2.30a)



schnell



(2.30b)

erhöht sich die Aktivierungsenergie für den Angriff des Lewisäurefragments BS_3 auf den Stickstoff. Es spricht somit alles dafür, daß im vorliegenden Fall die Bildung des Primäradduktes den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt

darstellt, während bei der Umsetzung von 3 mit $B(NMe_2)_3$ die Bildung des Sekundäradduktes die Geschwindigkeit determiniert.

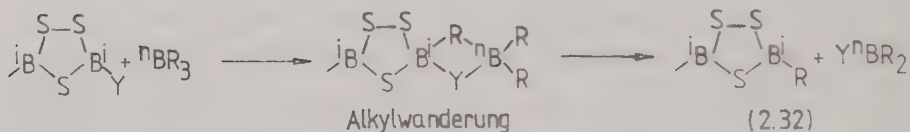
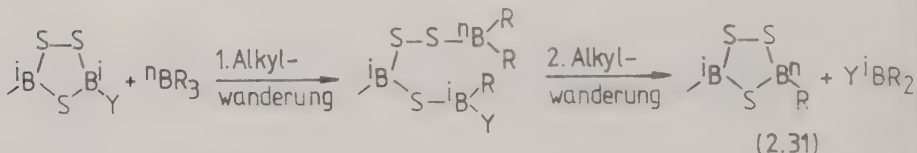
2.2 Zusammenfassung der Ergebnisse am Trithiadiborolansystem

Tabelle 9 zeigt zusammenfassend die Ergebnisse der Substituentenaustauschreaktionen an Trithiadiborolanderivaten. Es fällt auf, daß bei Reaktionen des Dimethyltrithiadiborolans mit BX_3 -Verbindungen praktisch ausschließlich der Endoweg eingeschlagen wird. Die Methylgruppe hat im Vergleich zu allen anderen untersuchten Substituenten die geringste Wanderungstendenz. Sie kann an der Vierzentrenzwischenstufe der Exoreaktion nur unter Ausbildung einer 3-Zentren-2-Elektronenbindung teilhaben. Der Hauptgrund für das geringe Wanderungsvermögen der CH_3 -Gruppe scheint jedoch ihre, wegen des Fehlens eines freien Elektronenpaares, schlechte elektrophile Angreifbarkeit zu sein. Diese Resultate bestätigen die im Abschnitt 1.1.3 aufgestellte und durch Reaktionen von Ringen untereinander belegte Behauptung, daß bei Raumtemperatur in keinem Fall Methylgruppen zwischen Boratomen übertragen werden⁴⁸). Bei höheren Temperaturen ($60^\circ C$, $85^\circ C$) dominiert bei Reaktionen von $(YB)_2S_3$ mit Trimethylboran eindeutig der Exomechanismus. Dies ist insofern verständlich als bei Befolgung des Endoweges ausgehend von $B(CH_3)_3$ zwei B-C-Bindungen im Zuge der Reaktion gelöst werden müssen. Es erklärt aber auch, daß bei Endoreaktionen mit Trialkylboranen Zwischenstufen beobachtbar sind.

$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Y} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array}$	CH_3	Br	SC_2H_5	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	
CH_3	0	100	74	92	exo
85°C	100	0	26	8	endo
	ZS		ZS	ZS	
C_2H_5	-	93	-	76	exo
60°C	-	7	-	24	endo
		ZS		ZS	
Br	0	0	100	100	exo
RT	100	100	0	0	endo
SCH_3	3	100	0	100	exo
RT	97	0	100	0	endo
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0	95	89	100	exo
	100	5	11	0	endo
RT	ZS			ZS	

Tabelle 9: Überblick über die Ergebnisse zum Substituentenaustausch zwischen Trithia-
diborolan $\text{Y}_2\text{B}_2\text{S}_3$ und Boranen BX_3 . Bei Umsetzungen, die mit ZS bezeichnet
sind, konnten ^{11}B -NMR-spektroskopisch ringgeöffnete Zwischenstufen beob-
achtet werden.

Das ringgeöffnete Produkt liegt in einer Energiemulde, von der aus wieder viel Aktivierungsenergie für die Weiterreaktion aufgewendet werden muß (2.31).



R = Alkyl

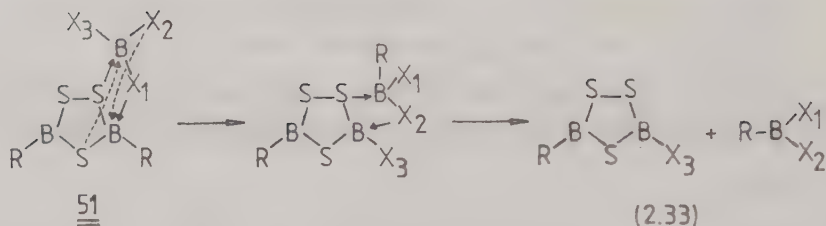
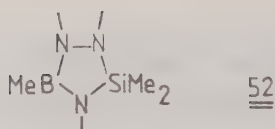
Die unter 2.1.12 beschriebene Umsetzung zwischen Bis(ethylthio)trithiadiborolan und $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ weist mit 26% einen hohen auf endocyclischem Weg entstandenen Produktanteil auf.

$\text{B}(\text{CH}_3)_3$ -Teilchen greifen folglich nicht nur am exocyclischen Schwefel, sondern auch an einem Ringschwefel an. Da das statistische Verhältnis von Ring- zu exocyclischen Schwefelatomen 3 : 2 beträgt, bedeutet dies, daß sogar noch eine höhere Selektivität für den Angriff an der Ethylthiooruppe vorhanden ist als es die Prozentzahlen andeuten. Dies liegt an der im Vergleich zum Ringschwefel höheren Basizität der Ethylthiogruppe. Der noch größere Endoanteil beim Ligandenaustausch zwischen 4 und $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ kann nur sterisch begründet sein, da die Aminogruppe wesentlich basischer ist als der Schwefel.

Ringoffene Zwischenstufen sind auch noch beobachtbar, wenn die Lewisacidität der intermediär auftretenden dreibindigen

Boratome durch Aminosubstituenten stark verringert wird. Beispiele dafür sind die Endoreaktionen von Tris(dimethylamino)boran mit 1 und 4. Tabelle 9 zeigt, daß für die Reaktion von 4 mit $B(NMe_2)_3$ 100% Exoaustausch erfolgt. Die Exoreaktion läuft hier sehr viel schneller ab als die Endoreaktion, die als nachgeschaltete Reaktion ebenfalls beobachtbar ist.

Bei allen 18 in Tabelle 9 angegebenen Umsetzungen entstanden in keinem Fall polymere Verbindungen. Dies spricht für die außergewöhnlich hohe Bildungstendenz des Trithiadiborolangerüsts⁴⁹⁾. Es eignet sich somit hervorragend zum Studium von Austauschreaktionen. Bei Triazadiborolidinen und Tetraazadiborinen kommt es hingegen sehr leicht zur Bildung polymerer Endprodukte bei der Umsetzung mit BX_3 -Verbindungen^{34,54)} und bei Abspaltung von BY_3 aus instabilen Ringen. Die hierbei auftretenden kettenförmigen Zwischenprodukte reagieren unter Kondensation zu diesen Polymeren⁵²⁾. Im Falle der Trithiadiborolane ist deshalb ein Mechanismus wahrscheinlich, der die Entstehung von Ketten als Zwischenprodukte im Normalfall nicht erforderlich macht. Er ist im Abschnitt 2.1 schon mehrmals zur Erklärung der Reaktionen herangezogen worden. Die dabei postulierte Zwischenstufe 51 entspricht in etwa der für die Reaktionen von 52 beispielsweise mit $B(SCH_3)_3$ ⁵²⁾ und mit $AsCl_3$ ⁵³⁾ angenommenen.



Der Vorteil dieser Erklärung des Reaktionsgeschehens liegt unter anderem auch darin, daß Substituentenaustauschphänomene zwischen Ringen und BX_3 sowie zwischen Ringen untereinander auf die gleiche Grundstufe zurückgeführt werden können.

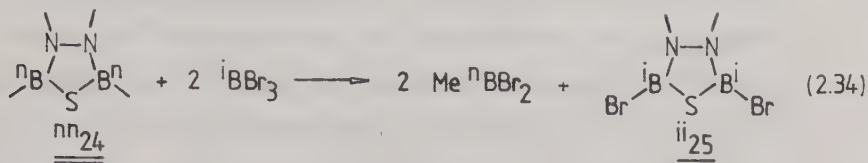
2.3 Substituentenaustauschreaktionen bei Trithiadiborolan-ähnlichen Systemen

Neben Trithiadiborolanen wurden weitere Fünfringheterocyklen des Bors untersucht, um festzustellen, ob die bisher beobachteten Prinzipien generell für den Substituentenaustausch mit Boranderivaten BX_3 gültig sind.

2.3.1 Reaktionen von B-S-N-Heterocyklen mit Tribromboran

Wird 2,3,4,5-Tetramethyl-1,3,4-thiadiaza-2,5-diborolidin (24) mit Bortribromid in Benzol umgesetzt, so erfolgt spontane Reaktion zum 2,5-Dibrom-3,4-dimethyl-1,3,4-thiadiaza-2,5-diborolidin (25) und Methylbortribromid. Unter Verwendung von isotoopenmarkiertem BBr_3 beobachtet man im ^{11}B -NMR-Spektrum ein sehr intensives Signal für $\text{H}_3\text{C-BBr}_2$ und ein schwaches

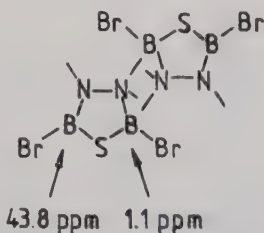
ches für 25. Das heißt, es findet ausschließlich Endoreaktion statt, wie auch bei der Umsetzung von $(\text{MeB})_2\text{S}_3$ (1) mit $^i\text{BBr}_3$. Ein interessantes Phänomen tritt bei der Reaktion



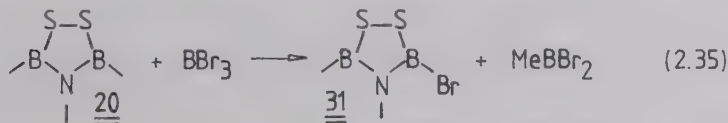
von nn_{24} mit $^n\text{BBr}_3$ auf. Es zeigen sich zwei relativ kleine, gleich intensive Signale bei 43.8 ppm und 1.1 ppm. Sie können einem Dimeren von 25 zugeordnet werden. Die Untersuchung der Struktur dieses Dimers könnte weiteren Aufschluß über mögliche Zwischenstufen bei Austauschreaktionen von Ringen untereinander liefern.

Mögliche Struktur

eines Dimers von 25:



Die Reaktion zwischen 3.4.5-Trimethyl-1,2,4-dithiaaza-3,5-diborolidin (20) und Bortribromid erfordert wesentlich mehr Aktivierungsenergie als die zwischen 24 und BBr_3 . Beim Zusammengeben der Reaktionspartner in einem unpolaren Lösungsmittel fällt zuerst das Addukt $\text{20} \cdot \text{BBr}_3$ aus, das sich durch Zugabe von weiterem Lösungsmittel wieder auflöst. Ein merklicher Substituentenaustausch findet erst bei höheren Temperaturen statt. Abbildung 18 zeigt die ^{11}B -NMR-Spektren von Reaktion



(2.35) in Abhängigkeit von der Zeit bei 72°C in Benzol. Die Signalzuordnung ist in Abb. 18 angegeben. Noch nicht geklärt sind die Signale bei 29.7 (Borazinderivate?), 23.9 und -10.4 ppm. Das letztere tritt in der Regel auch bei der Umsetzung von Borazinderivaten mit BBr_3 auf³⁶⁾. Das Signal bei 57.6 ppm stammt vom Dibromtrithiadiborolan 2.

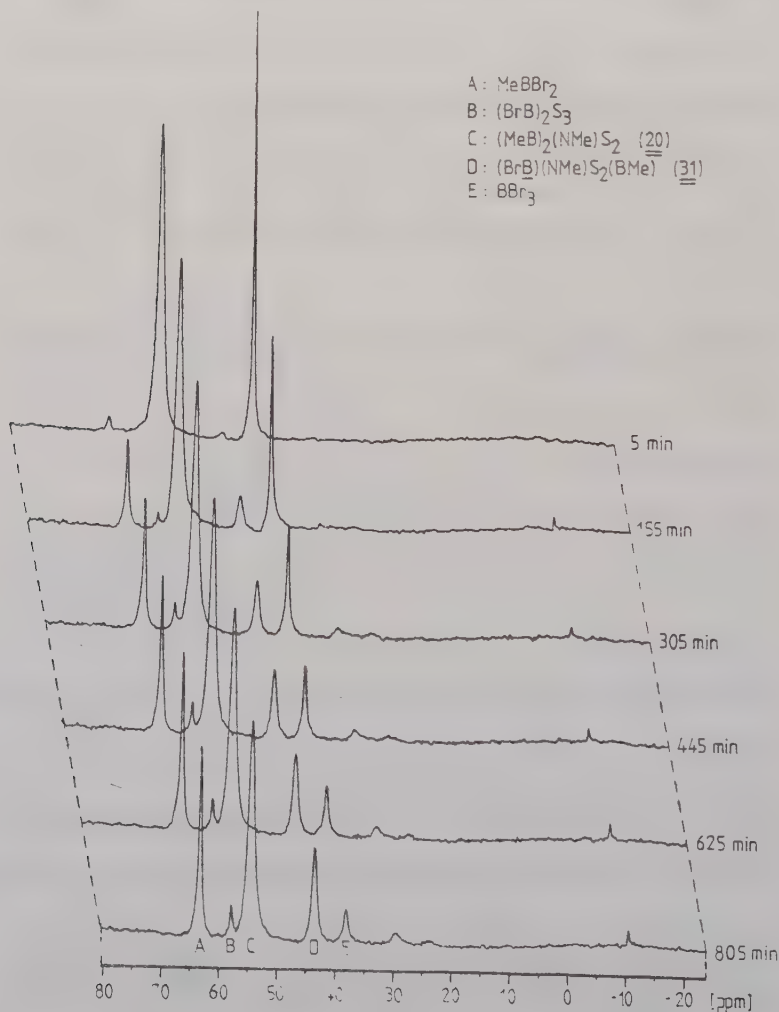
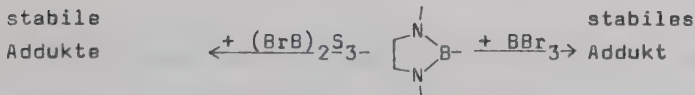
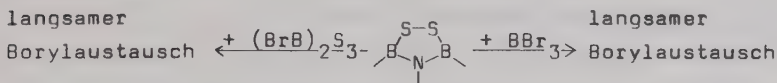
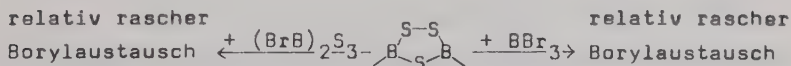
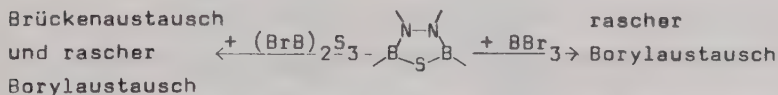


Abb. 18: Spektren der Reaktion (2.35).

Seine Bildung zeigt Ringspaltungsreaktionen im Laufe der Zeit an.

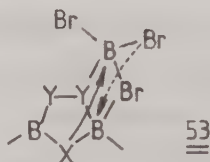
Wird die gleiche Reaktion mit isotopenmarkiertem Bortribromid bei 80°C durchgeführt, so ist die Summe der ^{11}B -NMR-Signalintensitäten von 20 und entstandenem $\text{H}_3\text{C-BBr}_2$ im Rahmen der Meßgenauigkeit innerhalb des Beobachtungszeitraums von 40 Minuten konstant. Während dieser Zeit hat bereits mehr als die Hälfte der Ausgangsverbindung 20 abreagiert. Die Reaktion gehorcht also dem Endomechanismus.

Im Verhalten der Ringe 24, 20 und 37 gegenüber BBr_3 und Dibromtrithiadiborolan ergeben sich bemerkenswerte Parallelen, die im folgenden Schema zusammengefaßt sind:



Diese Gemeinsamkeiten lassen die Annahme einer Zwischenstufe gleichen Typs sowohl für die Reaktionen mit BX_3 als auch mit Ringen als durchaus begründet erscheinen.

Auch im vorliegenden Fall kann man die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit durch die verringerte Nukleophilie des wand-
 dernden Atoms X in der angenommenen Zwischenstufe 53 erklä-
 ren.



2.3.2 Reaktionen von B-S-C-Heterocyclen mit Tribromboran

In allen bisher beschriebenen Reaktionen war nie eine beson-
 dere Abhängigkeit der Reaktivität einer Borylgruppe vom Sub-
 stituenten der zweiten erkennbar. Somit stellte sich die
 Frage, ob man das Trithiadiborolansystem als zwei konden-
 sierte Dithiaborolane betrachten könne. Aus diesem Grund
 waren die Ergebnisse der Umsetzungen von 2-Brom- (28), 2-Di-
 ethylamino-1.3.2-dithiaborolan (54) und 2-Brom-benzodithia-
 borol (55) mit BBr_3 besonders interessant.

2.3.2.1 Umsetzungen von 28 und 55 mit Bortribromid

Abbildung 19 zeigt die ^{11}B -NMR-Spektren der Umsetzung von
28 mit BBr_3 . Man sieht zwei sehr breite Signale bei 57.0 ppm
 ($h1/2=360$ Hz) und bei 30.2 ppm ($h1/2=490$ Hz). Sie werden
 den beiden Ausgangsprodukten 28 und BBr_3 zugeordnet. Es
 fällt auf, daß beide Signale im Vergleich zu den reinen Ver-
 bindungen sehr verbreitert sind, und daß das BBr_3 -Signal

mit 30,2 ppm um 8,8 ppm zu hohem Feld verschoben ist. Es muß folglich ein lockeres Addukt zwischen Ring und BBr_3 entstanden sein. Rasche Austauschreaktion führt zur Signalverbreiterung. Die Intensität der beiden Hauptsignale nimmt im Laufe der Zeit ab. Dafür wächst eine Signalgruppe um 1 ppm und eine zweite um -5,1 ppm an. Diese vielen Signale verschwinden mit fortschreitender Beobachtungsdauer und fallen schließlich zu einem einzigen Signal bei -5,1 ppm zusammen.

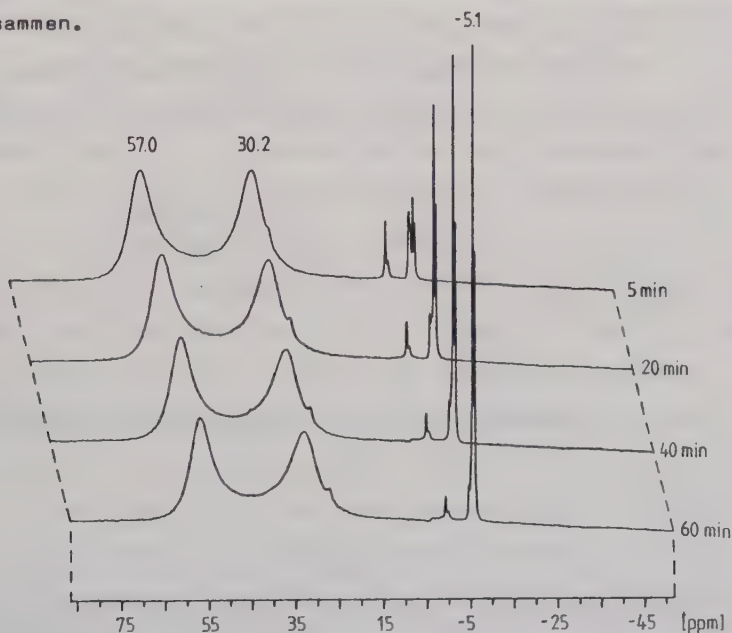
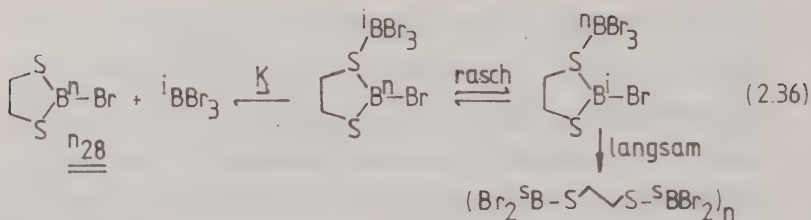


Abb. 19: ^{11}B -NMR-Spektren der Reaktion 2.36

Die ^{11}B -NMR-Spektren für die Umsetzung von 28 mit isotopenmarkiertem Bortribromid sind mit denen, die man unter Verwendung von unmarkiertem erhält, identisch. Das bedeutet, daß der Austausch der Boratome zwischen $^{11}\text{BBr}_3$ und dem Ring

außerordentlich schnell vor sich gehen muß (2.36).



Daß die Borylaustauschrate stark vom Kohlenstoffskelett abhängt, zeigt die Reaktion zwischen dem Bromderivat des Benzodithiaborols (55) und markiertem Bortribromid. Die Reaktion läßt sich zeitlich gut verfolgen. Aus Abbildung 20 ist die Abnahme der ^{11}B -NMR-Signalintensität von 55 und die Zunahme für BBBr_3 zu ersehen. Offenbar erfordert die Verände-

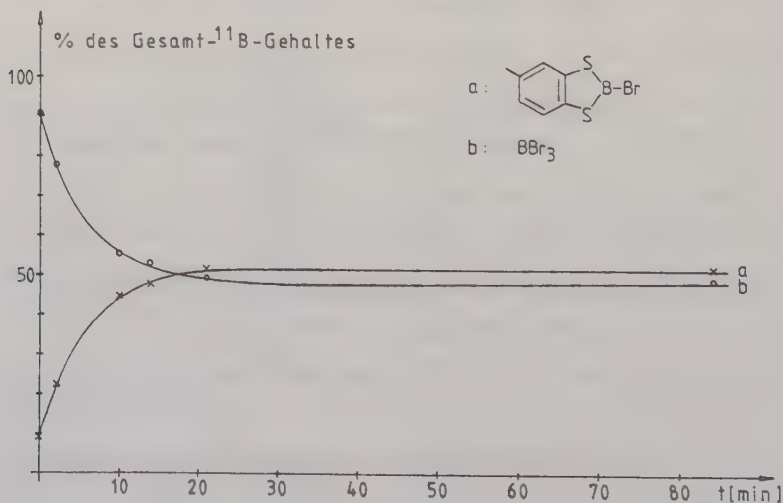
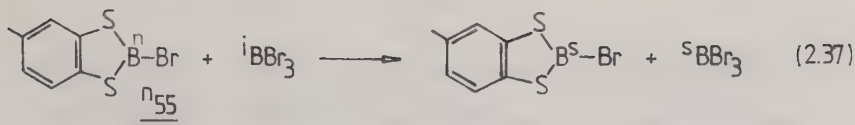


Abb. 20: Zeitabhängigkeit der ^{11}B -NMR-Signalintensitäten der Reaktion von 55 mit BBBr_3 .

rung der Ringgeometrie im Zuge der Umlagerung auf Grund der C-C-Doppelbindung eine höhere Aktivierungsenergie als bei 28. Im vorliegenden Fall sind keine ^{11}B -NMR-Signalverschie-

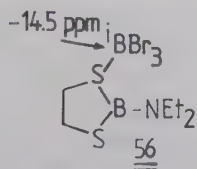


bungen erkennbar, die auf die Bildung eines BBr_3 -Addukts schließen ließen.

2.3.2.2 Umsetzung von 54 mit BBr_3

Bei der Reaktion von Diethylamino-dithiaborolan mit iBBr_3 stellte sich die Frage, ob ebenso wie beim Bis(dimethylamino)trithiadiborolan der Stickstoff als basischstes oder der Schwefel als nukleophilstes Zentrum angegriffen wird. Abbildung 21 zeigt ein typisches Beispiel der Abhängigkeit der ^{11}B -NMR-Signalintensitäten von der Zeit. Durch die Abreaktion nimmt das Signal bei 45.5 ppm, das dem Ausgangsprodukt 54 entspricht, ab, das des entstehenden Bromdithiaborolans (58.8 ppm) und Diethylaminodibromborans (25.5 ppm) zu. Die Intensitäten lassen jedoch keinen eindeutigen Schluß auf die prozentuale Beteiligung von Exo- und Endomechanismus zu. Die Reaktion nimmt also einen etwas komplizierteren Verlauf.

Es tritt ein Signal bei -14.5 ppm auf, das einem Addukt des iBBr_3 an den Ring zugeschrieben werden muß, denn es ist kein BBr_3 -Signal beobachtbar. Aus der Lage des Signals kann auf ein schwefelkoordiniertes BBr_3 geschlossen werden. Es muß sich dabei also um das Addukt 56 handeln. Die Bestätigung hierfür brachte die Isolierung des entsprechenden Di(isopropyl)aminodithiaborolan- BBr_3 -Adduktes (59). Bemerkenswert ist



die Zunahme seiner Intensität über den Wert hinaus, den es

erreichen dürfte, falls nur $i\text{BBr}_3$ koordiniert ist. Somit muß auch $n\text{BBr}_3$ im Zuge der Reaktion entstanden sein. Die Erklärung bringt das Reaktionsschema (2.38).

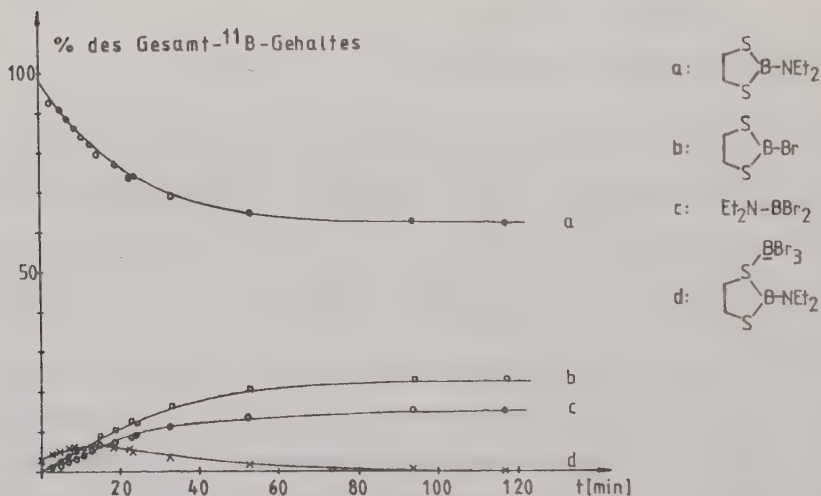
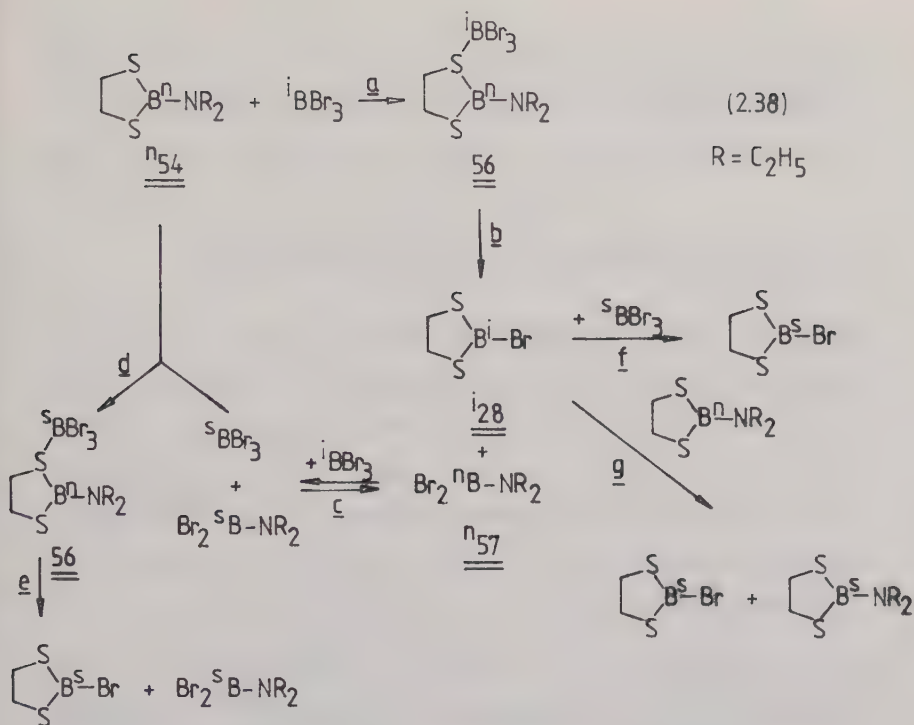


Abb. 21: Zeitabhängigkeit der ^{11}B -NMR-Signalintensität bei der Umsetzung von n_{54} mit $i\text{BBr}_3$ im Molverhältnis 4 : 1.

n_{54} reagiert mit $i\text{BBr}_3$ zum Addukt 56 (a). Durch endocyclischen Borylgruppenaustausch entstehen i_{28} und n_{57} (b). Dieses tauscht rasch mit $i\text{BBr}_3$ die Diethylaminogruppe gegen Br aus (c), wie im Abschnitt 4.3 gezeigt wird. Es kommt so zur statistischen Verteilung der Borisotope auf die nichtcyclischen Boranderivate. Die Adduktbildung dieses an ^{11}B angereicherten BBr_3 mit 54 führt zur Intensitätserhöhung des -14.5 ppm-Signals (d). Der dann mögliche endocyclische Aus-

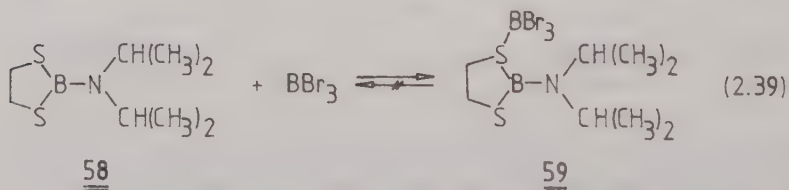


tausch erhöht die ¹¹B-Konzentration in den Produktringen (e). Das gleiche bewirkt die rasche Reaktion (siehe oben) von 28 mit sBBBr₃ (f). Auf diese Weise erklärt sich die letztlich statistische Verteilung der Borisotope auf alle Produkte. Reaktion (g) wurde noch nicht experimentell untersucht. Nach den Informationen aus den Untersuchungen zum Substituentenaustausch zwischen Dibrom- und Bis(dimethylamino)trithiadiborolan muß man einen raschen exocyclischen Substituentenwechsel als gegeben annehmen. Dies führt wiederum zur statistischen Verteilung von ¹⁰B und ¹¹B. Würde die Reaktion mit unmarkiertem BBr₃ durchgeführt, so ließe sich lediglich die Abnahme des Addukt- und 54-Signals sowie

die Zunahme des Signals von $\text{Et}_2\text{N}-\text{BBr}_2$ verfolgen. Durch Markierung wird nun klar, daß die formal so einfache Substituentenaustauschreaktion einen sehr komplexen Verlauf nimmt.

2.4 Nachweis und Isolierung von Adduktzwischenstufen

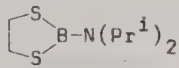
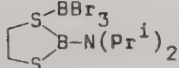
In Abschnitt 2.3.2.2 wurde das Addukt von BBr_3 an Diethylaminodithiaborolan (56) als Zwischenstufe erwähnt. Die Existenz von 56 ist dann bewiesen, wenn eine Substanz dieser Art isoliert werden kann. Aus diesem Grund wurde das 2-Di(isopropyl)amino-1.3.2-dithiaborolan (58) mit Bortribromid umgesetzt. Man erhält aus Pentan in nahezu quantitativer Ausbeute 59 nach (2.39). Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein



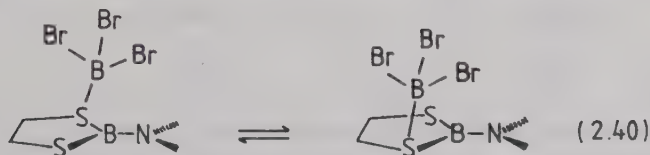
Signal bei 41.6 ppm ($h1/2 = 430$ Hz bei 28°C) und ein schmales bei -14.5 ppm. Das letztere entspricht dem Adduktboratom, dessen Lage unabhängig von der Meßtemperatur ($+30^\circ\text{C}$ bis -40°C) ist. Es liegt also kein rasches intermolekulares Austauschgleichgewicht im Sinne der Vor- und Rückreaktion nach Gleichung (2.39) vor. Das Protonen-NMR-Spektrum von 59 liefert ein Dublett für die CH_3 - und ein Septett für die CH -Protonen der Isopropylgruppen. Die Methylenwasserstoffatome des Rings beobachtet man als Singulett. Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Adduktes zeigt nur drei Signale. Der Peak für die Methylen- und Methinkohlenstoffe ist

sehr breit. Da eine $\text{Br}_3\text{B-N}$ -Wechselwirkung durch die sterisch anspruchsvollen Di(isopropylamino)-gruppen unwahrscheinlich

Tabelle 10: ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale von 59

	$\delta^1\text{H}$ ppm			$\delta^{13}\text{C}$ ppm		
	H_3C	CH	CH_2	H_3C	CH	CH_2
	1.13	3.48	2.8	22.4	51.0	35.7
 $T=30^\circ\text{C}$	0.77	3.31	2.64	21.8	53.1	38.7

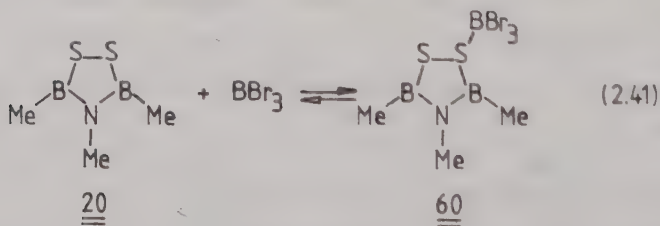
ist und die B-S-Koordination anhand der chemischen Verschiebung von -14.5 ppm als gesichert angesehen werden kann, muß ein intramolekulares Gleichgewicht der Art von (2.40) vorliegen, das sich selbst bei -60°C noch nicht einfrieren läßt.



Es ist schwer zu entscheiden, ob das BBr_3 -Fragment wegen der engen räumlichen Nachbarschaft zum zweiten Schwefelatom unter Retention wandert, oder ob eine 1.3-sigmatrope Umlagerung am S-B-S-System unter Konfigurationsumkehr stattfindet. Im vorliegenden Fall ist der Borylaustausch nicht möglich, da die Akzeptorfähigkeit des Ringboratoms durch den Amino-

substituenten stark herabgesetzt ist.

Der gleiche Effekt dürfte auch für die Stabilität des Adduktes von BBr_3 an 20 mitverantwortlich sein. Der Austausch der Borylgruppen hierfür wurde bereits unter 2.3.1 behandelt. In Lösung stellt man eine Temperaturabhängigkeit der Verschiebung des BBr_3 -Signals fest. Durch Abkühlen wird das Gleichgewicht (2.41) immer mehr auf die rechte Seite verschoben, das Signal wandert zu höherem Feld. Durch Extrapolation der Kurve, die man durch Auftragen von $\delta^{11}\text{B}$ gegen die absolute Temperatur erhält, ergibt sich eine chemische Verschiebung für das Addukt von -14 ppm (± 0.3). Dies steht in sehr guter Übereinstimmung mit der für 59 gefundenen Verschiebung. Das Signal der Ringboratome wird naturgemäß mit abnehmender Temperatur breiter und geht von 54.2 ppm in 20 nach 56.5 ppm im Addukt.



Aus der Signallage von BBr_3 kann auf die im Gleichgewicht befindliche Menge an freiem BBr_3 und Addukt geschlossen werden. Mit Hilfe der so bestimmten Molenbrüche errechnet sich die Gleichgewichtskonstante K_x der Reaktion (2.42):

$$K_x = \frac{x_{60}}{x_{20} \cdot x_{\text{BBr}_3}} \quad (2.42)$$

Der Einfachheit halber werden die Molenbrüche direkt eingesetzt, ohne sie vorher nach (2.43) in die Aktivitäten umzurechnen, da die Aktivitätskoeffizienten hier einer Messung nicht zugänglich sind.

$$a = f \cdot x \quad (\text{Annahme: } f=1) \quad (2.43)$$

Nach den bekannten Gleichungen (2.44) bis (2.47) erhält man ΔG , ΔH und ΔS der Adduktbildung:

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_x \quad (2.44)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2.45)$$

$$\ln K_x = - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S}{R} \quad (2.46)$$

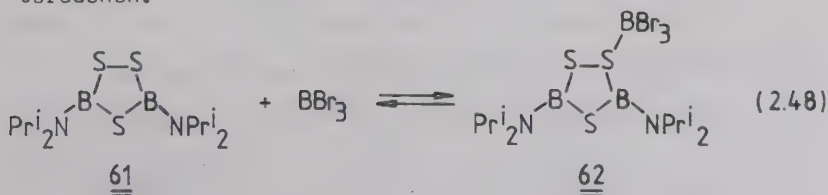
$$\frac{d \ln K_x}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = - \frac{\Delta H}{R} \quad (2.47)$$

Die Tabellen auf Seite 274f enthalten die gemessenen und berechneten Werte zur Bestimmung der thermodynamischen Zustandsgrößen. Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt der Geraden beim Auftragen von $\ln K_x$ gegen $\frac{1}{T}$ folgt:

$$\Delta H_{(2.41)} = - 44 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta S_{(2.41)} = - 131 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Auf diese Weise läßt sich auch das Gleichgewicht (2.48) untersuchen.



Das Adduktsignal von $\underline{\underline{b_2}}$ erhält man wieder durch Extrapolation der Kurve $\delta(^{11}\text{B})=f(T)$ nach tiefen Temperaturen. Es ergibt sich zu -10 ppm (± 0.3). Die Lage spricht wieder eindeutig für eine B-S-Bindung. (Zum Vergleich: BBr_3 liegt bei $-10.1 \text{ ppm}^{50)$, $\text{Me}_2\text{S}-\text{BBr}_3$ bei $-11.8 \text{ ppm}^{51)$ bzw. $-11.2 \text{ ppm}^{50)$). Die Tabellen auf Seite 277 enthalten alle für (2.48) gemessenen und berechneten Werte. Die Geradengleichung (2.46) führt wiederum zu den Größen für ΔH und ΔS :

$$\Delta H_{(2.48)} = - 39.2 (\pm 2.0) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

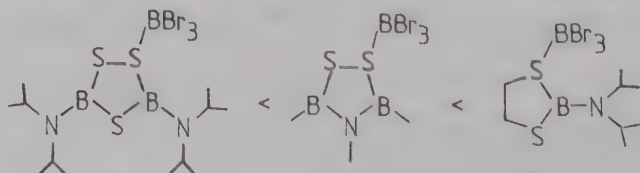
$$\Delta S_{(2.48)} = - 99 (\pm 8) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Auf der Grundlage von nur zwei gemessenen Gleichgewichten ist eine breitere Diskussion der Ergebnisse nicht sinnvoll. Einige für weitere Arbeiten wichtige Konsequenzen sollen dennoch erläutert werden.

Die Abnahme der Entropie im Verlauf der Reaktion ($\text{sign } \Delta S = -1$) ist für Adduktbildungen typisch. Die Literatur enthält vergleichsweise viele Beispiele für HCl_3 -Addukte. So findet man für die Reaktionen (2.49) und (2.50) ΔS -Werte von -191.0 (± 11) $\frac{\text{J}}{\text{K mol}}^{64)$ und -135.4 $\frac{\text{J}}{\text{K mol}}^{65)$.

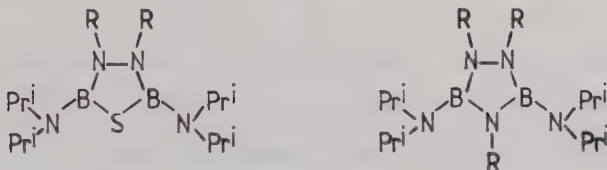


Die Zunahme der Stärke der $\text{Br}_3\text{B-S-S-B}$ -Bindung in der Reihe



zeigt, daß die Di(isopropyl)aminogruppe die BBr_3 -Anlagerung nicht merklich behindert. Die Stabilisierung gegen den Boryl-austausch rührt also nicht von der sterischen Blockierung des Rings gegen einen Angriff von BBr_3 her, sondern unter anderem von der elektronischen Absättigung der Ringboratome durch die an sie gebundenen Stickstoffatome. Sie unterstreicht damit die Wichtigkeit des nukleophilen Angriffs von X des BX_3 -Teilchens auf das Bor des Rings.

Als Folge dieser Überlegungen müßten ebenfalls BBr_3 -Addukte an folgenden Verbindungen gegenüber endo- und exocyclischem Substituentenaustausch in der Kälte stabil sein:



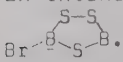
2.5 Reaktion von 61 mit BBr_3 : Endoreaktion durch sterische und elektronische Verhinderung des Exosubstituentenaustauschs

In Abschnitt 2.1.17 wurde beschrieben, daß BBr_3 mit Bis(dimethylamino)trithiadiborolan (4) bei Raumtemperatur sehr rasch unter exocyclischem Substituentenaustausch reagiert. Andererseits konnte durch Einsatz der Di(isopropyl)amino- anstatt der Dimethylaminogruppe nachgewiesen werden, daß das Bortribromid am Schwefel koordiniert, da der Stickstoff aus sterischen Gründen blockiert ist. In dem Zusammenhang

stellte sich die Frage, ob durch die $(i-C_3H_7-)_2N$ -Gruppe eine Änderung der Selektivität des Austauschs erreicht wird. Aus diesem Grund wurde eine Mischung aus 61 mit etwa 4 Äquivalenten $iBBr_3$ zur Umsetzung gebracht. Um eine vernünftige Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen, mußte auf $60^\circ C$ erwärmt werden. Die ^{11}B -NMR-Spektren in Abhängigkeit von der Zeit sowie die Signalzuordnung zeigt Abbildung 22.

Das Signal von $iBBr_3$ wandert im Laufe der Reaktion immer weiter zu tiefem Feld, d.h. durch die abnehmende Menge an 61 wird das Gleichgewicht (2.48) nach links verschoben. Die Bildung des Zwischenproduktes 61a äußert sich durch das Auftreten der Signale B (55.9 ppm) und C (44.4 ppm). Die geringe Linienbreite von C im Vergleich zu D und die Tieffeldwanderung des BBr_3 weisen darauf hin, daß 61a kein oder nur ein äußerst schwaches Addukt mit BBr_3 eingeht. Gleichzeitig erkennt man am Verschwinden von D und Anwachsen von C, daß 61a sehr viel langsamer mit BBr_3 reagiert als 61. Damit ist der Schluß berechtigt, daß die Adduktbildung der Austauschreaktion unmittelbar vorausgeht.

Das Signal F (24.4 ppm), das dem Produkt Di(isopropylamino)-dibromboran zugeordnet werden muß, nimmt sehr viel rascher an Intensität zu als die entsprechende Ringkomponente

 Der bevorzugte endocyclische Ligandenaustausch ist somit belegt.

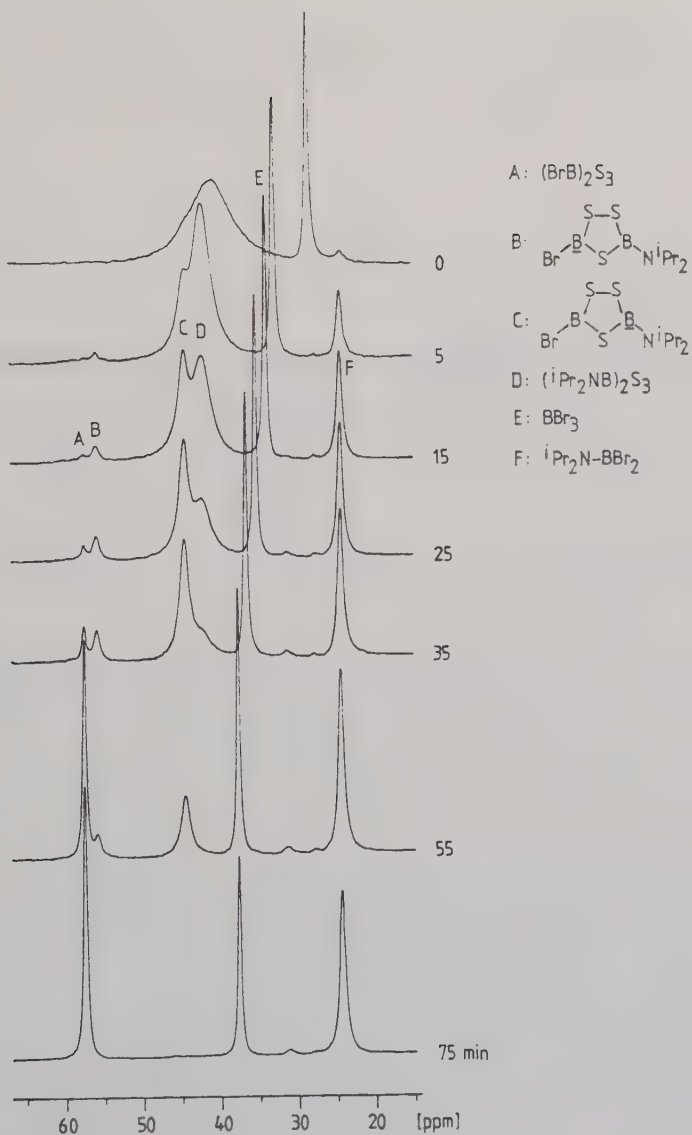
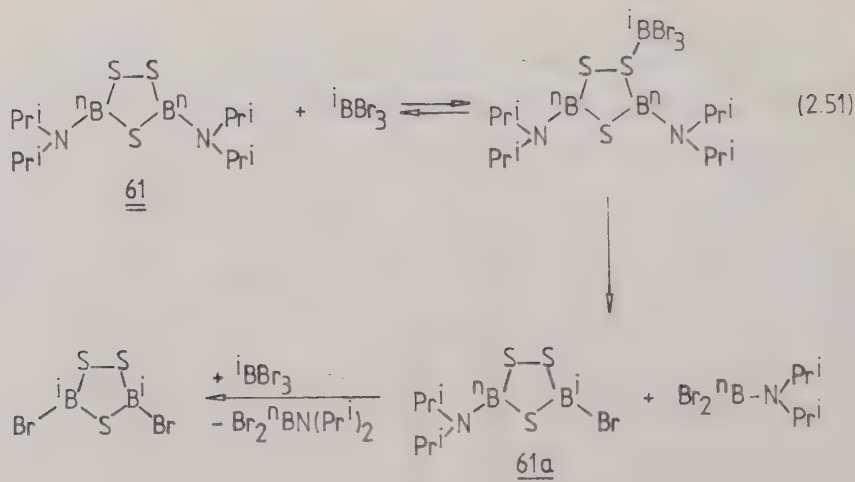


Abb. 22: NMR-Spektren in Abhängigkeit von der Zeit für Reaktion (2.51).



2.6 Zusammenfassung

Die Geschwindigkeit des Bor-Austauschs in den untersuchten Verbindungen mit einer S_2BBr -Gruppierung nimmt vom Trithiadiborolan- über das Benzodithiaborol- zum Dithiaborolansystem zu. Der Angriff von markiertem Bortribromid erfolgt an einem Schwefelatom. Dabei wird im Falle des Trithiadiborolans ein π -System gestört, das näherungsweise als 6π -System betrachtet werden kann. Ein derartiger Schritt erfordert in der Regel eine hohe Aktivierungsenergie.

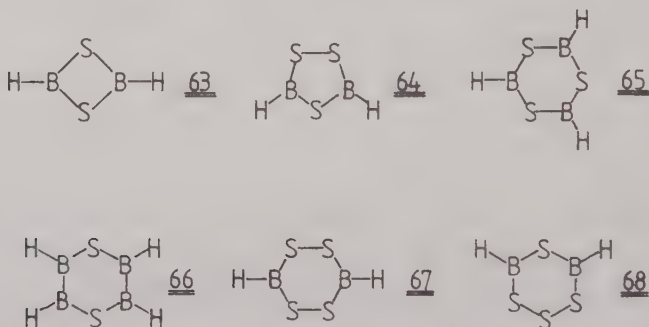
Das Dithiaborolan bildet ein vergleichsweise stabiles Addukt mit BBr_3 . Der nichtkoordinierte Schwefel greift sehr rasch am Boratom des koordinierten BBr_3 an, wie in 2.3.3 gezeigt wird. Dieser nukleophile Angriff erfordert eine große konformative Beweglichkeit des Ringgerüsts. Die Voraussetzungen dafür sind beim Dithiaborolansystem erfüllt, und die rasche Bor-Austauschrate somit verständlich.

Der hierzu langsamere Borylaustausch des Benzodithiaborols ist aller Wahrscheinlichkeit nach eine Folge der mit der CC-Doppelbindung verknüpften Starrheit des Ringgerüsts. Außerdem wird im Übergangszustand die Konjugation des π -Systems gestört.

Nachdem die Reaktionsgeschwindigkeiten unterschiedlicher Bor-Schwefel-Heterocyclen u.a. stark von deren Kohlenstoffskelett abhängen, ist eine Abhängigkeit des Endo/Exo-Reaktionsverhältnisses von den gleichen Parametern zu erwarten. Aus diesem Grunde ist eine Übertragung der an Trithiadiborolanen erhaltenen Ergebnisse (Tabelle 9) auf andere BS-Ringsysteme nicht ohne weiteres möglich.

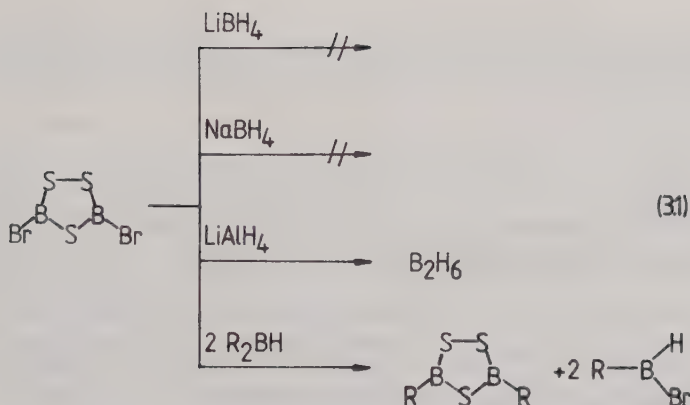
3. Darstellung und Stabilisierung von 1.2.4.3.5-Trithia- diborolan

Die Grundkörper bisher bekannter monocyclischer Bor-Schwefel-Ringe konnten bisher nicht dargestellt werden. Es sind dies das 1.3.2.4-Dithiadiboretan 63, das 1.2.4.3.5-Trithiadiborolan 64, das 1.3.5.2.4.6-Trithiatriborin 65, das 1.4.2.3.5.6-Dithiatetraborin 66, das 1.2.4.5.3.6-Tetrathiadiborin 67 und das 1.2.3.5.4.6-Tetrathiadiborin 68.



Wiberg und Sturm erzielten bei der Synthese von 65 einen Teilerfolg⁵⁵⁾. Bei der Umsetzung von $(\text{HSBS})_3$ mit LiBH_4 erfolgte ein partieller Hydrid/Hydrogensulfidaustausch. Die Hydrierungen mittels LiAlH_4 und B_2H_6 führten hingegen zu keinem positiven Ergebnis.

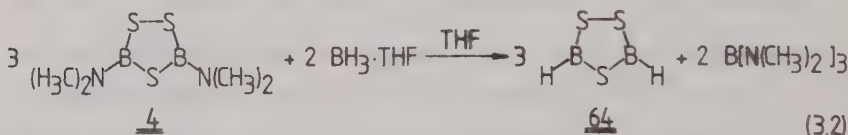
Ebenso erfolglos blieben Darstellungsversuche von 64 durch Schmidt und Siebert nach (3.1)⁵⁶⁾. LiBH_4 und NaBH_4 reagierten nicht, LiAlH_4 führte zur Bildung von Diboran. Tetrapropyldiboran alkylierte den Ring zu Dipropyltrithiadiborolan.



Der Angriff des Trithiadiborolanrings mit nukleophilen Reagenzien scheint offensichtlich immer die Zerstörung des Ringgerüsts zur Folge zu haben, wie auch die Untersuchungen von T. Taeger⁷⁾ über Reaktionen von Trithiadiborolanderivaten mit Aminen zeigten. Grundsätzlich sollten die Grundkörper 63-68 zugänglich sein, wenn auch bei einigen eine Gerüstumlagerung zu erwarten ist. Voraussetzung für jede Synthese durch Substitution ist jedoch, daß während der Reaktion das Ringsystem erhalten bleibt. Unter Berücksichtigung der in Kapitel 2 beschriebenen Erkenntnisse, scheint eine Synthese der Grundkörper durch Substitution an einem BS-Ring dann Erfolgchancen zu haben, wenn die Substituenten sehr viel stärker basisch als die Ringatome sind. Unter diesem Aspekt wurde die Synthese von 64 ausgehend von 3.5-Bis(dimethylamino)-1.2.4.3.5-trithiadiborolan (4) in Angriff genommen. Für den Ersatz der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen gegen Wasserstoff bietet sich eine Reihe von elektrophilen Hydriden an.

3.1 Reaktionen von Bis(dimethylamino)trithiadiborolan (4) mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$

Wählt man $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ als Hydridüberträger und das Molverhältnis der Reaktionspartner so, daß auf eine Dimethylaminogruppe ein Hydridwasserstoff trifft, so erwartet man bei vollständigem Austausch nach (3.2) neben 64 noch Tris(dimethylamino)-boran. Diboran in THF reagiert schnell mit 4. Im ^{11}B -NMR-Spektrum beobachtet man Signale bei $\delta^{11}\text{B}$ 63.8, 44.6, 39.5 (Dublett), 29.0 (Dublett), 19 (breit), eine Gruppe von etwa



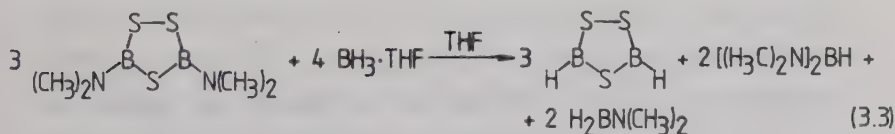
6 Signalen im Bereich von 10 bis 0, ein Signal bei -5.8 (schlecht aufgelöstes Triplet), sowie bei -17.5 ppm (Sextett). Intensivste Signale sind die der Ausgangsverbindung 4 (44.6 ppm) und ein bei 5 ppm liegendes. $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$, dessen Signal normalerweise bei 0.3 ppm (Quartett) liegt, hat demgemäß vollständig abgereagiert. Im ^{11}B -NMR-Spektrum beobachtete man allerdings kein Dublett, das man den BH-Gruppierungen von freiem 64 zuordnen könnte. Das relativ intensive Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 63.8$ ppm entspricht in seiner Lage einer $\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{B} \quad \text{B} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{S} \end{array}$ -Gruppierung (eine offenkettige BS_3 -Verbindung würde man bei 61 ppm erwarten). Eventuell entstandenes 64 mußte folglich disproportioniert sein.

Das Dublett bei 29 ppm stammt von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BH}$, das Sextett bei -17.5 ppm ist $\mu\text{-(CH}_3)_2\text{NB}_2\text{H}_5$ zuzuordnen⁵⁰⁾. Das Hauptsig-

nal der Gruppe von 10 bis 0 ppm liegt bei 5 ppm und zeigt $[(CH_3)_2NBH_2]_{an}$. Diese drei Aminoborane treten immer auf, wenn Dimethylaminoborane mit Diboran reagieren. Für die Signale bei 19 und -5.8 ppm ist keine eindeutige Zuordnung möglich. Bezüglich der Signale bei 39.5 ppm siehe Abschnitt 3.6. Die Summe der Intensität dieser Signale liegt bei etwa 10% der Gesamtintensität aller Signale.

Da bei der gewählten Stöchiometrie $(CH_3)_2N : H = 1 : 1$ und den Reaktionsbedingungen ein quantitativer $(CH_3)_2N/H$ -Austausch unterbleibt, greifen die gebildeten Dimethylaminoborane 4 nicht mehr an.

Zum quantitativen Ersatz der Dimethylaminogruppen in 4 benötigt man mehr $BH_3 \cdot THF$ als Gleichung (3.2) fordert. Eine Umsetzung nach (3.3) führt zum fast vollständigen Abreagieren von 4. Das ^{11}B -NMR-Spektrum (^1H -entkoppelt) weist aber über 15 Signale auf, und belegt damit erneut, daß wesentlich mehr Produkte entstehen, als Gleichung (3.3) erwarten läßt.



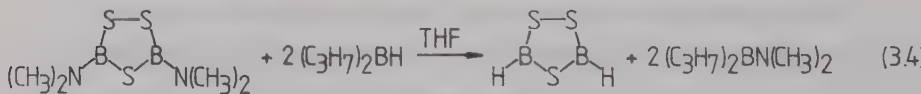
Nachweisbar sind wiederum die drei Dimethylaminoborane $[(CH_3)_2N]_2BH$, $[(CH_3)_2NBH_2]_2$ und $\mu-(CH_3)_2NB_2H_5$, sowie die $\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{S} \\ | \quad | \\ \text{B} \quad \text{B} \\ | \quad | \\ \text{S} \quad \text{S} \end{array}$ -Gruppierung. Daneben finden sich nun zwei Dubletts bei 61 ppm und bei 5.2 ppm, die man der freien und der assoziierten Form von 64 zuordnen kann (siehe weiter unten).

Ihr Anteil an der Gesamtintensität der Signale ist jedoch gering ($\sim 2\%$).

Somit führen die Umsetzungen von Bis(dimethylamino)trithiadiborolan mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ nicht zum erklärten Ziel, der Synthese von 64. Die nach dem HSAB-Konzept⁵⁷⁾ relativ weiche Säure BH_3 greift offensichtlich nicht nur am Stickstoff der Dimethylaminogruppe sondern auch am weichen Basenzentrum, dem Schwefel, an. Für einen Substituentenaustausch ist demzufolge eine Ringöffnung notwendig, die letztlich zu einer großen Produktvielfalt führt.

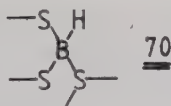
3.2 Reaktion von Tetrapropyldiboran mit Bis(dimethylamino)trithiadiborolan (4)

Verwendet man an Stelle von $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ Tetrapropyldiboran in THF, dann läuft die Umsetzung mit 4 wesentlich langsamer ab. Erkennbar bleibt ein Signal bei 86.0 ppm, herrührend von $\text{B}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$, das entweder noch aus dem Gleichgewichtsgemisch der $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{BH}$ -Darstellung aus $\text{B}(\text{C}_3\text{H}_7)_3/\text{BH}_3$ in THF stammt, oder gemäß Reaktion (3.5) gebildet wird, denn bei der Umsetzung nach (3.4) entsteht eine relativ große Menge $\mu\text{-(CH}_3)_2\text{NB}_2\text{H}_5$ ($\delta^{11}\text{B} = -17.7$ ppm). Das intensivste ^{11}B -NMR-Signal des Spek-



trums liegt bei 45.1 ppm. Es ist unumgesetztem 4 und gebildetem $(C_3H_7)_2BN(CH_3)_2$ zuzuschreiben.

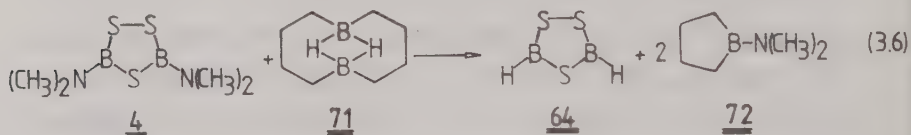
Eine durchgreifende Veränderung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches erfolgt beim Entfernen des Lösungsmittels und der leichtflüchtigen Komponenten wie $\mu-(CH_3)_2NB_2H_5$. Vier ^{11}B -NMR-Signale dominieren nun im ^{11}B -NMR-Spektrum: ein Signal bei 71.4 ppm, das von 3.5-Dipropyl-1.2.4.3-trithiadiborolan herrührt⁵⁶⁾, ein weiteres bei 46.5 ppm, von $(C_3H_7)_2B-N(CH_3)_2$ stammend, unumgesetztes 4 zeigt das Signal bei 44.7 ppm an, und ein Dublett bei 5.2 ppm mit einer Kopplungskonstante von 120 Hz weist auf die einzige Hydridkomponente im Reaktionsgemisch hin. Die Lage des zuletzt genannten Signals ist für tetrakoordiniertes Bor typisch. Das wahrscheinlichste Strukturelement hierfür ist 70.



Weitere, weniger intensive Signale bei 65, 40, 38, 20, 21 und -1.8 ppm können nicht mit letzter Sicherheit zugeordnet werden. Aus diesem Ergebnis folgt, daß Tetrapropyldiboran in THF ebenso wie Diboran in THF zur Darstellung von 64 ungeeignet ist, obwohl hier die für 64 erwartete B-H-Komponente nachweisbar ist, wenn auch für tetraedrisches Bor. Offenbar erfolgt nachgeschaltet zur Hydrierung von 4 eine Alkylierung zum Dipropylderivat des Trithiadiborolans, die von Schmidt und Siebert⁵⁶⁾ bereits im System $(C_3H_7)_4B_2H_2/Br_2B_2S_3$ aufgefunden wurde.

3.3 Umsetzung von Bis(tetramethylen)diboran (71) mit Bis(dimethylamino)trithiadiborolan (4)

Die Reaktion von 71 mit 4 in Benzol liefert eindeutige Hinweise auf die Existenz des Trithiadiborolans 64. Die mit dem Hydrid im Überschuß durchgeführte Reaktion sollte Gleichung (3.6) folgen. Man beobachtet neben den Signalen von 4, 71 und



dem Borolanderivat 72 noch zwei Dubletts bei 60.9 ppm ($J_{\text{BH}} = 163 \text{ Hz}$) und bei 4.3 ppm ($J_{\text{BH}} = 122 \text{ Hz}$). Die Lage des ersten Signals liegt in dem für 64 erwarteten Bereich, das zweite kann wiederum einem Strukturtyp 70 zugeordnet werden.

Die Reaktion bleibt jedoch nicht auf dieser Stufe stehen, denn nach einigen Tagen war das Dublett bei 60.9 ppm kaum mehr erkennbar. An seine Stelle traten Signale bei 79 ppm (R_2BS), 71 ppm (RBS_2) und 64.8 ppm (BS_3).

Aus diesem Ergebnis folgt:

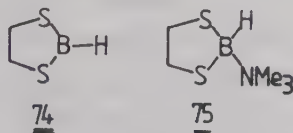
- 1) Die Zielverbindung ist hinreichend stabil, um eine Isolierung zu ermöglichen,
- 2) es ist ein Alkylboran mit einer möglichst wenig reaktiven Organylgruppe einzusetzen,
- 3) das Alkylboran soll über ein möglichst hartes, acides Boratom verfügen, um den Angriff am Stickstoff zu gewährleisten.

3.4 Reaktion von Trithiadiborolanderivaten mit 9-Borabicyclo- -[3.3.1]-nonan (73)

Der Einbau eines Boratoms in einen B-C-Heterocyclus reduziert die Reaktivität der B-C-Bindung beträchtlich. Bis(tetramethylen)diboran (71) nimmt eine Mittelstellung zwischen einem cyclischen und einem nichtcyclischen Organoboran ein, während im 9-Borabicyclo-[3.3.1]-nonan (73) das Bor Bestandteil eines kinetisch trägen Heterocyclus ist. 9-BBN sollte also nach den oben festgestellten Bedingungen ein besser geeignetes Hydrid für die Synthese von 64 sein.



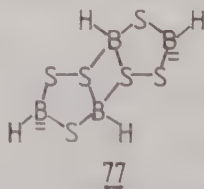
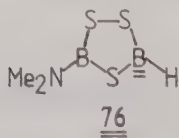
Als Vergleichsverbindung für 64 bietet sich der Bor-Schwefel-Heterocyclus 74 an. Er ist eine in Lösung stabile monomere, im festen Zustand assoziierte Verbindung⁵⁸⁾. Sein ¹¹B-NMR-Signal liegt nach eigenen Messungen bei 60.9 ppm mit einer



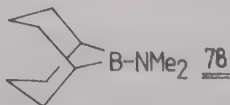
Kopplungskonstante von 155 Hz (Literaturwert⁵⁹⁾ 61.3 ppm, ¹J_{BH}=140 Hz). Die für die spätere Interpretation der experimentellen Resultate ebenso wichtige Verbindung 75 absorbiert im ¹¹B-NMR-Spektrum bei 5.9 ppm (¹J_{BH}=128 Hz).

3.4.1 Umsetzungen von Bis(dimethylamino)trithiadiborolan (4) mit 9-BBN (73)

Abbildung 23 stellt das ^{11}B -NMR-Spektrum (gekoppelt und entkoppelt) einer Umsetzung von 4 mit 9-BBN in C_6D_6 dar. Das Dublett bei 61.0 ppm mit $^1J_{\text{BH}}=159$ Hz spricht eindeutig für das Vorliegen von 64. Ein weiteres Dublett bei 57.0 ppm ($^1J_{\text{BH}}=159$ Hz) kann entweder der Verbindung 76 zugeordnet werden, oder der $^-\text{S}-\text{B}-\text{H}$ -Gruppierung eines assoziierten Tri-thiadiborolans (Struktur 77).



Das Auftreten von 76 als Zwischenprodukt erscheint wahrscheinlich, da das Signal bei 57.0 ppm ansonsten bei der Synthese von 64 ausgehend von $(\text{BrB})_2\text{S}_3$ (2) und $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SB})_2\text{S}_3$ (3) ebenfalls auftreten müßte. In diesen Fällen wurde es jedoch nie nachgewiesen. Bei 47.0 ppm beobachtet man die Absorption von 78, einem aus 9-BBN entstehenden Reaktionsprodukt. Die Sig-



nale der Ausgangsverbindungen 4 und 73 liegen bei 45.1 ppm und 27.9 ppm. Das Dublett bei 5.2 ppm ($^1J_{\text{BH}}=129$ Hz) ist den tetrakoordinierten Boratomen in 77 zuzuordnen, während sich

- A: $(\text{HB})_2\text{S}_3$
 B: $(\text{HB})\text{S}_3(\text{BNMe}_2)$
 C: 9-BBN-NMe₂
 D: $(\text{Me}_2\text{NB})_2\text{S}_3$
 E: $(9\text{-BBN})_2$

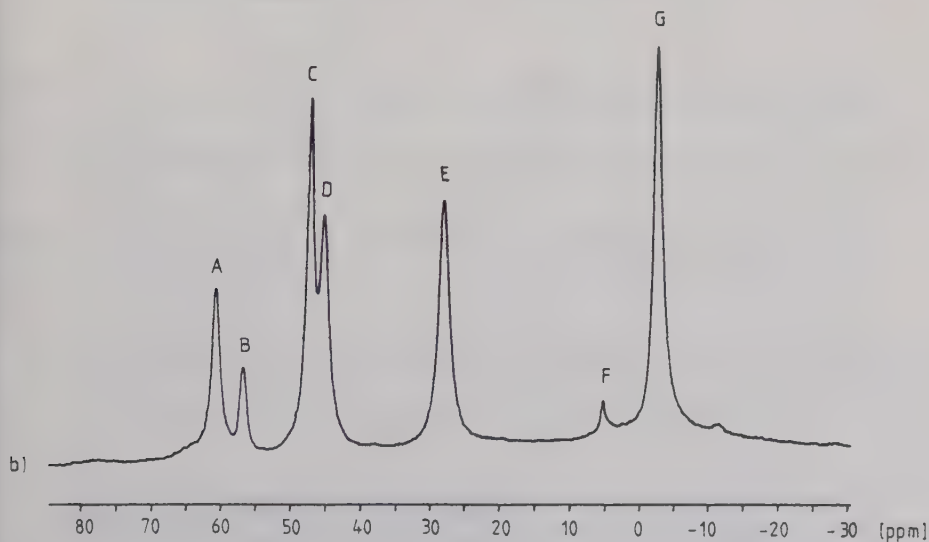
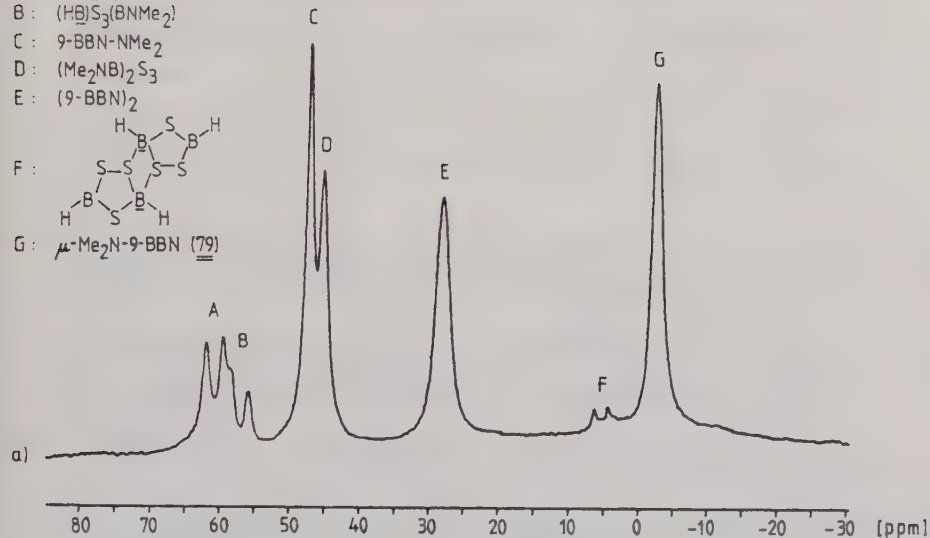
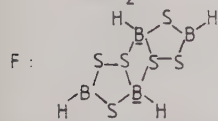
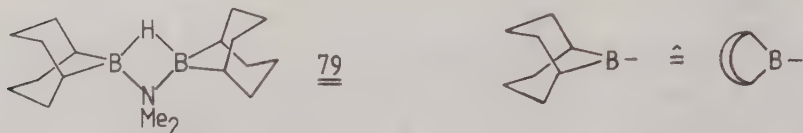


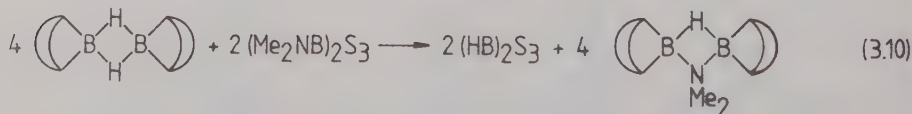
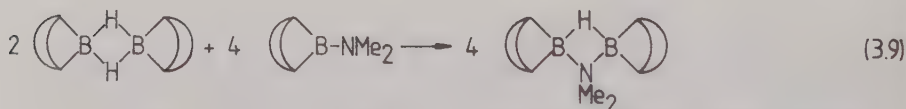
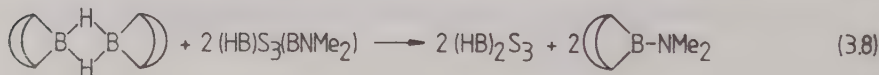
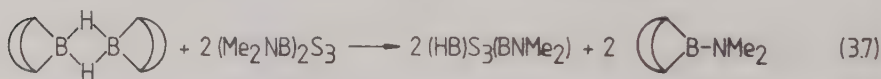
Abb. 23: ^1H -gekoppeltes (a) und -entkoppeltes (b) ^{11}B -NMR-Spektrum der Umsetzung von 4 mit 9-BBN.

bei -2.8 ppm ein weiteres Reaktionsprodukt, das μ -Dimethylamino-9-BBN (79), zu erkennen gibt. Als Referenzverbindung



hierzu ist α -NH₂-9-BBN anzusehen, dessen ¹¹B-NMR-Signal bei -4.8 ppm liegt⁵¹⁾.

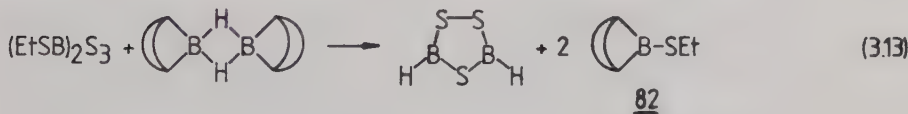
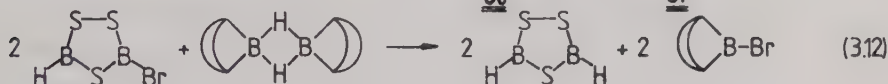
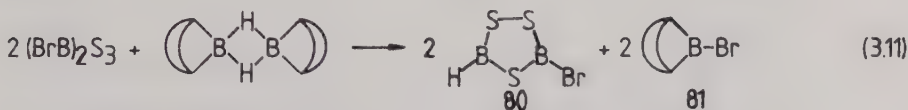
Man kann nun die Teilreaktionen (3.7), (3.8) und (3.9) zu einer Gesamtreaktionsgleichung (3.10) zusammenziehen:



3.4.2 Umsetzung von Dibrom- und Bis(ethylthio)trithiadiborolan, 2 und 3, mit 9-BBN (73)

Um für die präparative Darstellung von 64 die günstigsten Ausgangsverbindungen zu finden, wurden 2 und 3 ebenfalls mit 9-BBN umgesetzt. Beide reagieren zu 64 als Endprodukt. Bei der Reaktion von 2 mit 9-BBN ließ sich wieder ein unsym-

metrisch substituiertes Trithiadiborolan, 80, nachweisen. Dies gelang im Fall von (3.13) nicht, da vermutlich das ^{11}B -NMR-Signal des H-substituierten Boratoms im Ethylthiohydrido-trithiadiborolan an der gleichen Stelle liegt wie 64. Das Signal der BH-Komponente von 80 liegt bei 62.4 ppm



($^1J_{\text{BH}}=164 \text{ Hz}$), das ^{11}B -NMR-Signal von 81 bei 83.9 ppm. Bei der Umsetzung nach (3.13) beobachtete man neben 82 (77.4 ppm), 3 (64.7 ppm), 64 (61.3 ppm) und 9-BBN (28.0 ppm) noch schwache Signale bei 13.2 ppm, 1.2 ppm (Dublett mit $J_{\text{BH}}=120 \text{ Hz}$) und bei -10.8 ppm.

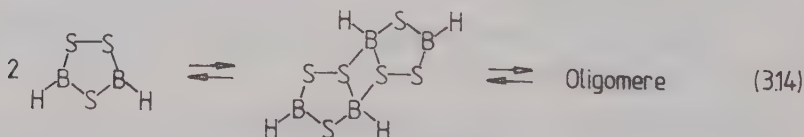
Ausgehend von den Trithiadiborolanderivaten 2, 3 und 4 entsteht somit bei der Reaktion mit 9-BBN das (Dihydrido)trithiadiborolan (64). Es galt nun, 64 zu isolieren.

3.5 Trimethylaminaddukte von $(\text{HB})_2\text{S}_3$

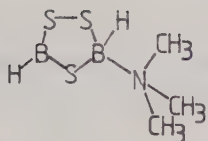
Bei den präparativ durchgeführten Umsetzungen nach (3.11) und (3.12) bzw. (3.13) läßt sich beim Abkondensieren 64 im

Flüchtigen anreichern. Eine vollständige Abtrennung von den Nebenprodukten 81 und 82 gelang jedoch nicht.

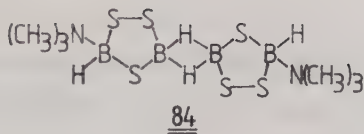
Ein von Begleitprodukten freies 64 erhält man jedoch bei der Umsetzung nach (3.10) in Hexan. Beim Abkondensieren läßt sich praktisch ausschließlich 64 in Hexan nachweisen. Aus der Lösung scheidet sich langsam ein farbloses, feinkristallines oder amorphes Produkt ab. Dieses löst sich nur mehr partiell in Benzol. Der lösliche Anteil zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum zwei Dubletts bei 61.0 ppm, $^1J_{\text{BH}}=159$ Hz, und 5.3 ppm, $^1J_{\text{BH}}=129$ Hz, im Intensitätsverhältnis von etwa 3 : 1. Ein Teil des Produkts läßt sich wieder als 64 verflüchtigen. Daraus läßt sich schließen, daß sich in Lösung ein Gleichgewicht gemäß (3.14) einstellen kann und das Dimere dann zu einem nichtflüchtigen, nichtlöslichen Oligomeren weiterreagiert. Je höher die Konzentration an 64, desto günstiger sind die Bedingungen für die Di- und Oligomerisierung. Hieraus folgt auch, daß reines 64 als Monomeres in kondensierter Phase bei Raumtemperatur nicht stabil ist.



Versetzt man eine durch Abkondensieren erhaltene Hexanlösung von 64 mit Trimethylamin, dann fällt das farblose 1 : 1-Addukt 83 aus, das sich in Benzol mäßig gut löst. Die analytischen und NMR-spektroskopischen Daten belegen die Konstitution 83 für das Addukt. Sein ^{11}B -NMR-Spektrum weist zwei Dubletts im Flächenverhältnis 1 : 1 auf.



83



84

Das erste liegt bei 61.7 ppm ($^1J_{BH}=152$ Hz) und entspricht dem dreifach koordinierten Bor. Das Signal des tetrakoordinierten Bor-Atoms ist bei 8.5 ppm ($^1J_{BH}=130$ Hz) zu finden.

Auch das IR-Spektrum von 83 stützt die vorgeschlagene Konstitution. Eine scharfe, starke Bande bei 2550 cm^{-1} mit einer Schulter bei 2570 cm^{-1} entspricht einer BH-Streckschwingung (mit ^{10}BH -Schulter) des dreifach koordinierten Bors, die etwas breitere bei 2430 cm^{-1} der BH-Streckschwingung des tetrakoordinierten Bors. Zum Vergleich seien die BH-Streckschwingungen des 1.3.2-Dithiababorolans (74) und seines Trimethylaminadduktes angeführt⁵⁸:

in der Gasphase 2595 cm^{-1} und im festen Zustand 2435 cm^{-1} für 74. Die entsprechende Bande der Verbindung 75 ($=74 \cdot NMe_3$) liegt bei 2414 cm^{-1} .

Der Bereich von 2300 bis 1500 cm^{-1} im Spektrum von $(HB)_2S_3 \cdot NMe_3$ ist bandenfrei; folglich besitzt das Produkt keine Strukturelemente mit Hydridwasserstoffbrücken, dem möglichen Dimeren 84 entsprechend.

Läßt man Trimethylamin längere Zeit bei Raumtemperatur auf eine Toluollösung von 64 einwirken, so entsteht das 1 : 2-Addukt $(HB)_2S_3 \cdot 2N(CH_3)_3$. Es verliert im Hochvakuum relativ leicht Trimethylamin. Sein ^{11}B -NMR-Spektrum weist nur ein einziges Dublett bei 8.9 ppm, $^1J_{BH}=120$ Hz, auf. In seinem IR-Spektrum fehlt die für 83 charakteristische Bande bei

2550 cm^{-1} für die dreifach koordinierte BH-Gruppe, während die der tetrakoordinierten nun bei 2383 cm^{-1} mit Schultern bei 2420 und 2360 cm^{-1} auftritt.

Abb. 24a: Infrarot-Spektrum von $(\text{HB})_2\text{S}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$.

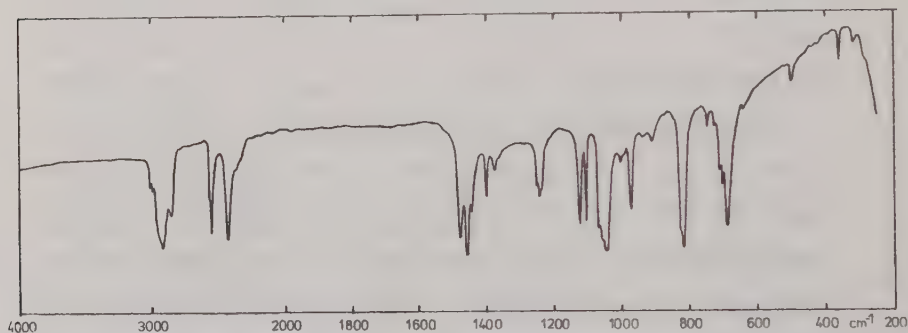
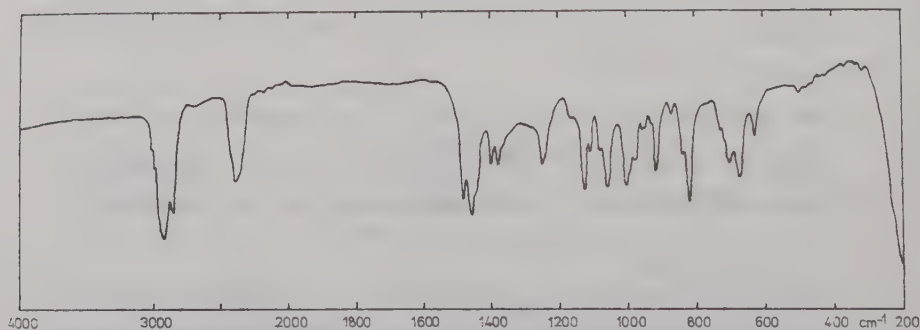


Abb. 24b: Infrarot-Spektrum von $(\text{HB})_2\text{S}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$.

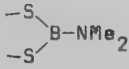
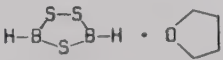
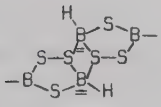


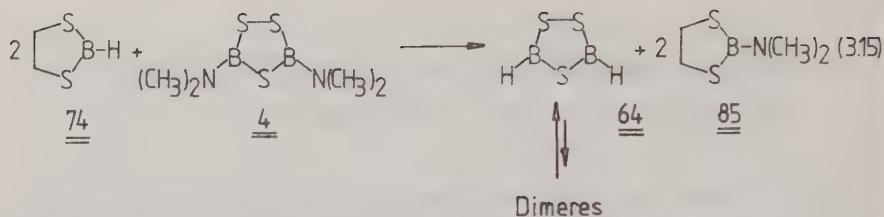
3.6 Substituentenaustausch zwischen 1.3.2-Dithiaborolan (74) und Bis(dimethylamino)trithiadiborolan (4)

Die Reaktion zwischen 4 und 74 war in zweifacher Hinsicht von Interesse; erstens, in Bezug auf die Frage wo das Gleichgewicht der Reaktion liegt und zweitens, welcher Mechanismus des Substituentenaustausches eingeschlagen wird.

Das Dithiaborolan 74 wurde mit 4 in THF nach Gleichung (3.15) umgesetzt. Man beobachtet ein Dublett bei 61 ppm ($^1J_{BH}=159$ Hz), ein Signal bei 46.1 ppm, ein Dublett bei 37.2 ppm ($^1J_{BH}=144$ Hz) und eines bei 5.0 ppm ($^1J_{BH}=130$ Hz). Die Zuordnung geht aus Tabelle 11 hervor.

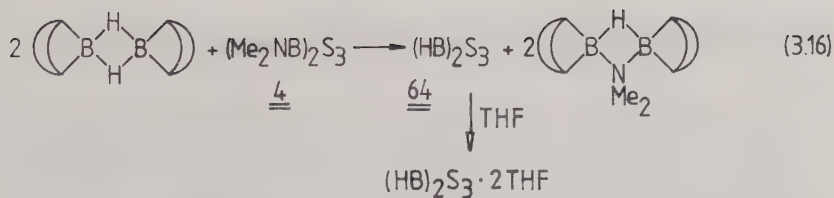
Tabelle 11: Signallagen von Edukten und Produkten der Umsetzung nach (3.15).

$\delta^{11}B$ [ppm]	$^1J_{BH}$ [Hz]	Verbindung
61.0	159	
46.1		
37.2	144	
5.0	130	



Die Produkte 74 und 64, sowie 4 und 85 sind ^{11}B -NMR-spektroskopisch in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln nicht zu unterscheiden. Die Reaktion wurde in THF, das als Donor gegenüber acidischen Boratomen auftreten kann, durchgeführt. Das ^{11}B -NMR-Signal von 74 findet sich in THF an der gleichen Stelle, wie in nichtkoordinierenden Solventien. Das Dublett bei 37.2 ppm sollte also vom Trithiadiborolan stammen. Die Adduktnatur der entsprechenden Verbindung wurde durch temperaturabhängige ^{11}B -NMR-Untersuchung gesichert. Bei Temperaturerhöhung wandert das Signal langsam zu tiefem Feld.

Um einen weiteren Beleg für die Zuordnung des 37.2 ppm-Signals zu erhalten, wurde versucht, 64 in THF aus 4 und 9-BBN zu synthetisieren (3.16). In der so erhaltenen Reaktionsmischung war wiederum das Dublett bei 37.2 ppm mit einer Kopplungskonstante von 144 Hz zu beobachten, während das Signal von freiem 64 nicht auftrat. Neben geringer Mengen an Zersetzungsprodukten, den 9-BBN-Derivaten 78 und 79 sowie den Ausgangsverbindungen 4 und 76 war noch das Dublett des mit sich selbst koordinierten 64 bei 5.0 ppm (130 Hz) zu erkennen. Da kein Signal bei 61.0 ppm auftrat, ergibt sich, daß 64 mit THF koordiniert und deshalb bei höherem Feld absorbiert.



Nachdem die Ursache des 37.2 ppm-Signals geklärt ist, folgt aus den ^{11}B -NMR-Spektren der Umsetzung (3.15), daß die Reaktion im Sinne dieser Gleichung erfolgt.

Bei Einsatz von ^{10}B -isotopenmarkiertem 4 ist das Signal von 64·THF nur mehr schwach zu erkennen. Ein Substituentenaustausch nach dem Exomechanismus liegt somit nahe. Dieser sollte in der Tat begünstigt sein, da sehr wanderungsfreudige Substituenten beteiligt sind.

4. Substituentenaustauschreaktionen von RBX_2 mit $^iBBR_3$

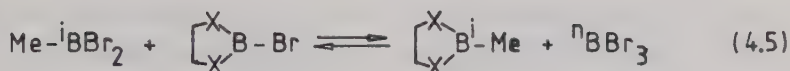
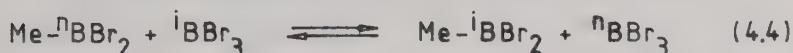
Für die in Kapitel 2 beschriebenen Ligandenaustauschreaktionen war es wichtig zu wissen, ob Alkylgruppen zwischen einfachen Boranen ausgetauscht werden. Reaktionen dieser Art könnten nämlich die durch Isotopenmarkierung gewonnenen Ergebnisse verfälschen (siehe 4.1). Nachdem bei den mechanistischen Untersuchungen an Ringverbindungen die Reaktionen im wesentlichen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, mußte besonderes Augenmerk auf Alkyl- oder Arylwanderung unter diesen Bedingungen verwendet werden. Umsetzungen von Trialkylboranen mit Trichlorboran führen erst bei hohen Temperaturen zu Dialkylchlorboran⁶⁰⁾. Das ursprünglich gebildete Monoalkyldichlorboran reagiert rascher als BCl_3 mit BR_3 zu R_2BCl .



Dimethylboriodid läßt sich bei hohen Temperaturen ständig aus dem Gleichgewicht $2 MeBI_2 \rightleftharpoons Me_2BI + BI_3$ entfernen und somit anreichern⁶¹⁾. Alkylgruppenaustauschreaktionen werden generell durch >B-H-Gruppen katalysiert⁶²⁾. Es erscheint wahrscheinlich, daß bei Reaktionen z.B. nach (4.1) und (4.2) bei den erforderlichen hohen Temperaturen Borwasserstoffgruppierungen durch Dehydroborierung von Alkylboranen in geringen Mengen entstehen und dann die Austauschreaktionen beschleunigen.

4.1 Methylhalogenborane und isotopenmarkiertes Tribromboran ($^i\text{BBr}_3$)

Methyldibromboran tauscht die Methylgruppe mit $^i\text{BBr}_3$ bei Raumtemperatur in Benzol nicht aus³⁶⁾. Selbst nach 30 Tagen ist im ^{11}B -NMR-Spektrum keine Zunahme des BBr_3 -Signals, und keine Abnahme des H_3CBBr_2 -Signals erkennbar. Dieses Ergebnis ist besonders wichtig für Substituentenaustauschreaktionen vom Typ (4.3).



Die Nachfolgereaktionen (4.4) und (4.5) würden das Ergebnis der NMR- und massenspektroskopischen Analyse verfälschen und damit ein unkorrektes Exo : Endo-Verhältnis anzeigen.

Eine Reaktion zwischen Dimethylbromboran und $^i\text{BBr}_3$ ist bei Raumtemperatur ebenfalls nicht nachweisbar.



Abbildung 25 gibt den Verlauf der ^{11}B -NMR-Signalintensitäten einer Reaktion von $(\text{H}_3\text{C})_2\text{BI}$ und H_3CBI_2 im Verhältnis 1 : 2 mit $^i\text{BBr}_3$ wieder. Das NMR-Spektrum weist alle möglichen Iod-Brom-Methylborane auf. Der Halogenaustausch ist somit die schnellste hier stattfindende Reaktion. Die Kon-

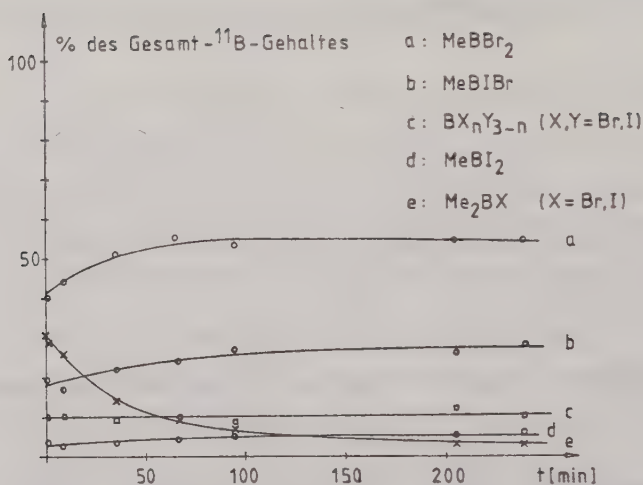
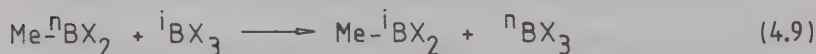
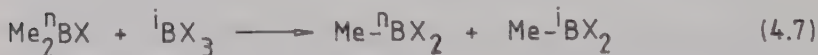


Abb. 25: Abhängigkeit der ^{11}B -NMR-Signalintensitäten der Umsetzung von $\text{H}_3\text{C}-\text{BI}_2$, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{BI}$ (2 : 1) mit $^i\text{BBBr}_3$.

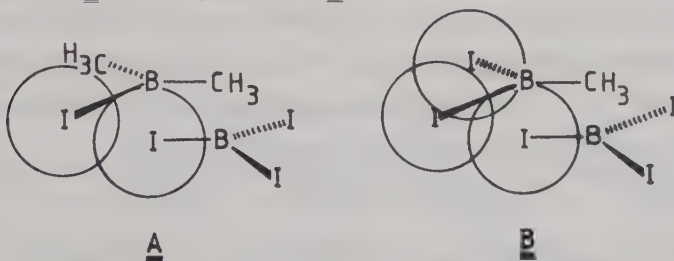
zentration der Teilchen $(\text{H}_3\text{C})_2\text{BX}$ nimmt vergleichsweise rasch ab und die von H_3CBX_2 zu. Es findet also auch eine Reaktion nach Gleichung (4.7) statt. Da Dimethylborbromid mit Bortribromid im gleichen Zeitraum keine Methylgruppen austauscht, ist anzunehmen, daß (4.8) die schnellste in diesem Gemisch ablaufende Reaktion darstellt. Der Grund dürfte in der zu BBBr_3 vergrößerten Acidität von BI_3 liegen. Die



(X = Br, I)

Rückreaktion von (4.7) kann ausgeschlossen werden, da sie aus Gründen der Statistik wie (4.9) zum Ansteigen der ^{11}B -NMR-Signalintensitäten der Teilchen BX_3 führen müßte. Eine geringfügige Zunahme dieser Signale ist in einem Spektrum, das nach 28 Tagen vermessen wurde, erkennbar. Das heißt, die Übertragung der ersten Methylgruppe ausgehend vom Dimethylborhalogenid erfolgt um ein Vielfaches schneller, als die der zweiten.

Eine denkbare Erklärung für dieses unterschiedliche Wanderverhalten von Methylgruppen ist die wegen der Größe der Iodatome stärkere sterische Belastung des Übergangszustandes in B im Vergleich zu A.



Der Angriff des Iodatoms als Donor ist in B ungünstiger als in A, da das Boratom des Methylbordiiodids bereits zwei räumlich anspruchsvolle Iodatome trägt.

4.2 Phenylhalogenborane und isotoopenmarkiertes Tribromboran ($^i\text{BBr}_3$)

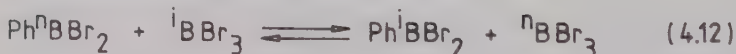
Die beste Darstellungsmethode für Phenyldibromboran geht von Phenyldichlorboran aus. Durch Umsetzung mit einem Überschuß an BBr_3 werden die Halogenatome ausgetauscht. Durch Destillation ist es möglich, die leichtflüchtigen Chlorbromborane

abzutrennen, so daß das gewünschte Produkt aus dem Destillationsrückstand zu gewinnen ist. Die Frage, ob hier nur die Halogenatome oder auch die Phenylgruppen übertragen werden, läßt sich wiederum mittels Isotopenmarkierung leicht beantworten. Da die ^{11}B -NMR-Signale von PhBCl_2 , PhBClBr und PhBBr_2 stark überlappen, kann nur deren gemeinsame Intensität registriert werden. Eine Wanderung der Phenylgruppe hätte nach Gleichung (4.10) eine Abnahme dieser Intensität zur Folge, während die der gemischten Halogenborane zunehmen müsste.

Die ^{11}B -NMR-spektroskopische Verfolgung der Umsetzung von PhBCl_2 mit $^i\text{BBBr}_3$ lehrt, daß bei Raumtemperatur selbst nach einer Reaktionszeit von 95 Stunden das Verhältnis der Signalintensitäten von PhBXY zu $\text{BX}_n\text{Y}_{3-n}$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$) konstant bleibt (4.11). Dies bedeutet, daß in diesem System bei Raumtemperatur die Phenylübertragung unterbleibt.

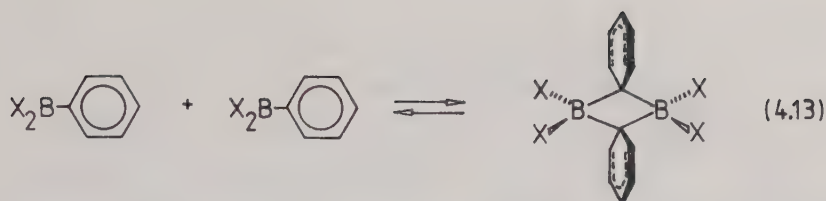


Eine relativ schnelle Reaktion der Art

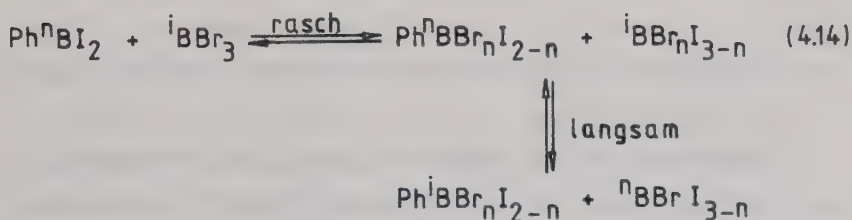


läßt sich ebenfalls ausschließen, da sie im System $\text{PhBCl}_2/{}^i\text{BBBr}_3$ zu beobachten gewesen wäre.

Die gleichzeitige Wanderung von zwei Phenylgruppen ist bei diesem Versuch jedoch nicht auszuschließen (4.13), da sie weder Edukt- noch Produktsignale verändert, wenngleich sie auch sehr unwahrscheinlich ist.



Phenyldiiodboran reagiert mit isotopenmarkiertem Tribromboran rasch unter Halogenaustausch. Aus Abbildung 26 ist die zeitabhängige Konzentrationsänderung der Trihalogen- und Phenyl-dihalogenborane zu entnehmen. Die relativ rasche Abnahme der Intensität von $PhBX_Y$ ($X, Y=I, Br$) sowie die entsprechende Zunahme von BX_nY_{3-n} beweist eine Phenylwanderung. Eine Zunahme der Acidität der Trihalogenborankomponente führt auch hier zu einer raschen Abreaktion. Die Ligandenneuverteilung wird also bei Arylgruppen ebenso wie bei Alkylgruppen durch die Anwesenheit der Iodatome begünstigt.



Die Reaktion zwischen Diphenylbromboran und ${}^iBBr_3$ sollte zeigen, ob die Phenylwanderungstendenz im Vergleich zu $PhBBr_2$ zunimmt, wenn zwei C_6H_5 -Gruppen an ein Boratom gebunden sind. Die ${}^{11}B$ -NMR-spektroskopische Analyse läßt aber keine Bildung von $PhBBr_2$ erkennen.

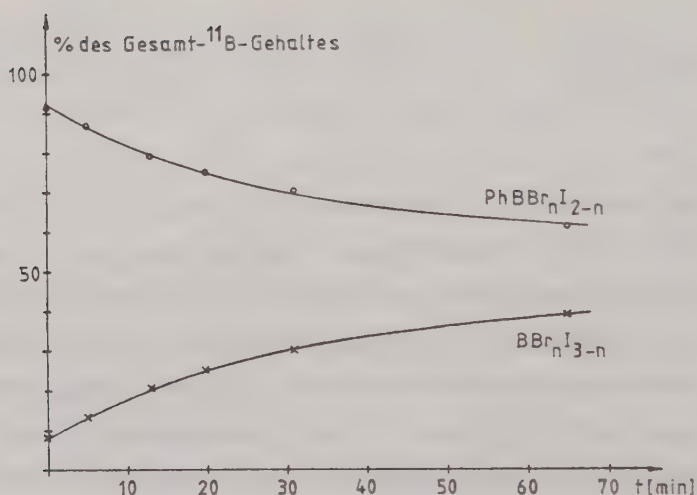
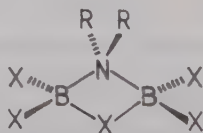


Abb. 26: Zeitlicher Konzentrationsverlauf der bei der Reaktion (4.14) beteiligten Spezies.

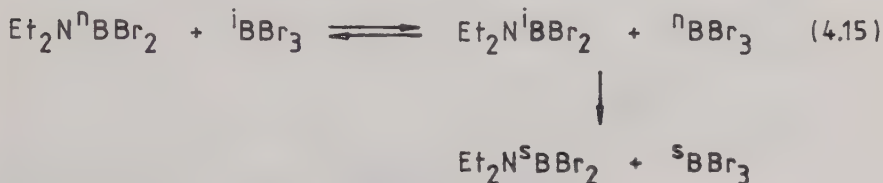
4.3 Diethylaminodibromboran mit markiertem Tribromboran (¹¹BBr₃)

Aminoborane sollten, wegen des freien Elektronenpaares am Stickstoff, für die Ausbildung der Vierzentrenzwischenstufe und deshalb für den Ligandenaustausch prädestiniert sein:



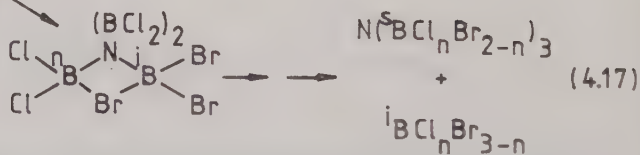
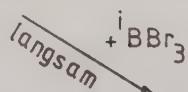
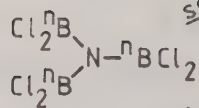
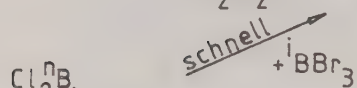
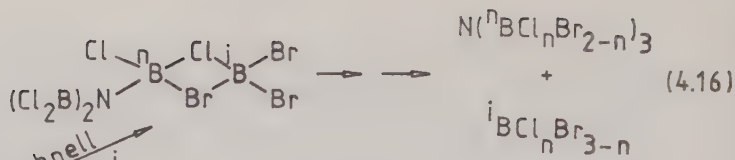
Zur Überprüfung wurde Diethylaminodibromboran mit ¹¹BBr₃ zur Reaktion gebracht. Bereits drei Minuten nach dem Auftauen waren die Borisotope statistisch über die Reaktionspartner verteilt. Das System Aminodihalogenboran und Tribromboran

stellt also eine dynamische Reaktionsmischung dar. Dies spielt für den Aminogruppenaustausch an Borheterocyclen (siehe 2.3.2.2) und die Erklärung der dabei ablaufenden Vorgänge eine entscheidende Rolle.



4.4 Tris(dichloroboryl)amin mit markiertem Tribromboran (${}^{\text{i}}\text{BBr}_3$)

Die Substanz $\text{N}(\text{BCl}_2)_3$ weist eine relativ geringe Elektronendichte am Stickstoffatom auf. Dies wird aus dem für ein trigonalplanares N-Atom bei vergleichsweise tiefem Feld liegenden ${}^{14}\text{N}$ -NMR-Signal gefolgert⁶³). Der Angriff des aciden Boratoms in ${}^{\text{i}}\text{BBr}_3$ auf den Stickstoff ist deshalb weniger wahrscheinlich als bei Monoboryleminen. Zudem kommt hier noch eine beträchtliche sterische Hinderung der ${}^{\text{i}}\text{BBr}_3$ -N-Wechselwirkung durch die Borylgruppen hinzu. Man beobachtet folglich bei Raumtemperatur zuerst statistischen Halogenaustausch (4.16). Erst im Laufe von Tagen ist eine Intensitätsabnahme des $\text{N}(\text{BCl}_n\text{Br}_{2-n})_3$ -Signals und damit verbunden eine Intensitätszunahme der $\text{BCl}_n\text{Br}_{3-n}$ -Signale zu erkennen. Sie zeigen den Austausch von Boratomen an, der zur statistischen Verteilung des markierten Bors über alle am Reaktionsgeschehen beteiligten Moleküle führt (4.17).



5. Röntgenstrukturanalysen von Bor und Schwefel enthaltenden Heterocyclen

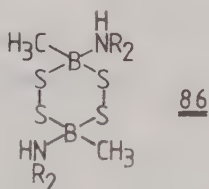
Bor-Schwefel-Bindungen sind sowohl von sauren als auch basischen Reagenzien leicht angreifbar und deshalb für die präparative Chemie von besonderem Wert. Die Frage, ob bei der Betrachtung der Wechselwirkung zwischen B und S, ähnlich wie im B-N-System, ein π -Bindungsanteil mit einzubeziehen ist, wurde bereits in mehreren Arbeiten untersucht.

Aus IR-spektroskopischen Untersuchungen an nichtcyclischen⁶⁶⁾ und cyclischen⁶⁷⁾ B-S-Systemen konnten keine Hinweise auf π -Bindungsanteile erhalten werden. Aus den Photoelektronenspektren von Methylthioborane konnte hingegen ein deutlicher π -Anteil in der BS-Bindung abgeleitet werden⁶⁸⁾. An Verbindungen vom Typ $RS-BMes_2$ ($R = CH_2-Ph, Ph, p-Tolyl$) wurde gehinderte Rotation um die Bor-Schwefel-Bindung beobachtet⁶⁹⁾. Temperaturabhängige ^1H -NMR-Messungen gestatteten die Bestimmung der Rotationsbarriere im Falle von $R = Ph$. Sie liegt mit $76.9 (\pm 0.4) \frac{kJ}{mol}$ sogar im Bereich starker BN-Bindungen⁷⁰⁾, wobei jedoch höchstwahrscheinlich auch sterische Effekte an der Rotationshinderung beteiligt sind.

Durch röntgenographische Untersuchungen an Bor-Schwefel-Verbindungen wurden neue Aufschlüsse über die Natur der Bindung zwischen diesen Elementen erwartet.

5.1 Struktur von $(\text{BrB})_2\text{S}_4 \cdot (\text{CH}_3\text{B})[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)]_2$

Seit längerer Zeit schon wurde versucht, Sechsringheterocyclen der Elemente Bor und Schwefel zu synthetisieren. T. Taeger gelang es, einen B_2S_4 -Ring zu isolieren, wobei die Boratome in 3.6-Stellung stehen und durch zwei Amine abgesättigt sind⁷⁾.



Wie in 1.2.6 beschrieben, gelang die Synthese eines isomeren B_2S_4 -Ringes, bei dem die beiden Boratome in 4.6-Stellung stehen, und die beiden Stickstoffatome eines 1.3.2-Trimethyl-diazaborolidinringsystems koordinativ beanspruchen. Zur Festlegung der Konfiguration diente eine Röntgenstrukturanalyse. Danach koordiniert das Schwefelatom 2 der Trisulfanbrücke mit dem Boratom des Diazaborolidins, das völlig der elektronischen Absättigung durch die beiden N-Atome beraubt ist.

Diskussion

Abbildung 27 zeigt einen ORTEP-Plot der Molekülstruktur. Verbindung 42 kann danach als ein Käfigmolekül verstanden werden, bestehend aus einem 4.6-Dibrom-1.2.3.5.4.6-tetrathiadiborinring und einem 1.2.3-Trimethyl-1.3.2-diazaborolidin, dessen Stabilität durch drei Donor-Akzeptorbindungen gewährleistet wird. Da im ^{11}B -NMR-Spektrum nur zwei Signale für

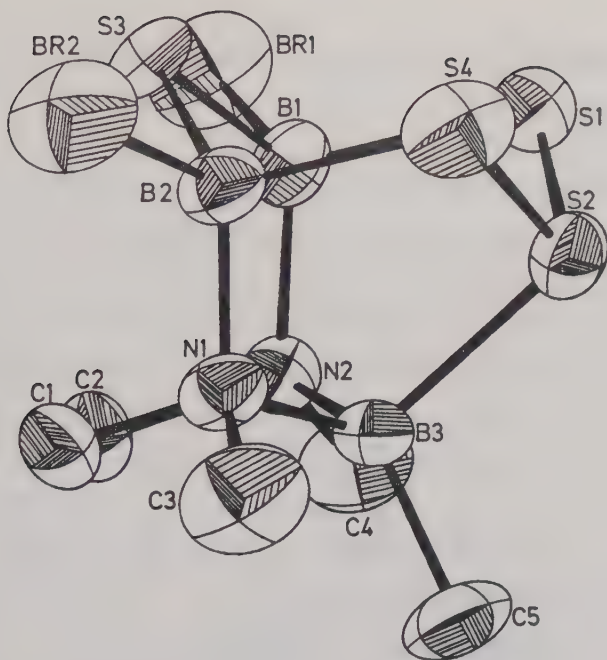


Abb. 27: ORTEP-Darstellung der Verbindung 42.

vierfach koordiniertes Bor auftreten, könnte das Molekül C_s -Symmetrie aufweisen. Im Kristall beobachtet man jedoch eine leichte Verzerrung.

Die Bindungslängen B1-S1 und B1-S3 sowie B2-S4 und B2-S3 bewegen sich in einem Rahmen, wie man sie zwischen Schwefel und vierfach koordiniertem Bor erwartet (siehe Tabelle 12). Es fällt auf, daß die Bindungen zwischen den Boratomen und dem Sulfidschwefel ein klein wenig kürzer sind als zwischen den Boratomen und der Trisulfanbrücke, wobei die Unterschiede jedoch hart an der Signifikanzgrenze liegen. Die Bindung zwischen S2 und B3 ist, am Abstand von 203.8(12) pm erkenn-

bar, schwächer als die anderen B-S-Bindungen. Sie führt zu einer Positivierung des S2-Schwefels. Dieser Effekt ist für die vergleichsweise kurzen Schwefel-Schwefel-Bindungen (204.2(4) pm für S2-S1 und 203.1(4) pm für S2-S4) verantwortlich, da der abstoßende Effekt benachbarter freier Elektronenpaare vermindert wird. Im Vergleich dazu beträgt die mittlere S-S-Bindungslänge in S_8 204.8 pm⁷¹⁾, im Dimethyltrithiadiborolansystem (1) 207.6(3) pm⁷²⁾, im Trimethyldithiaazadiborolidinsystem (20) 205.7(2) pm²⁴⁾. In den beiden zuletzt genannten Molekülen handelt es sich jeweils um eine B-S-S-B-Einheit, in der bei einem Diederwinkel von 0° antibindende Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren der Schwefelatome wirksam sind.

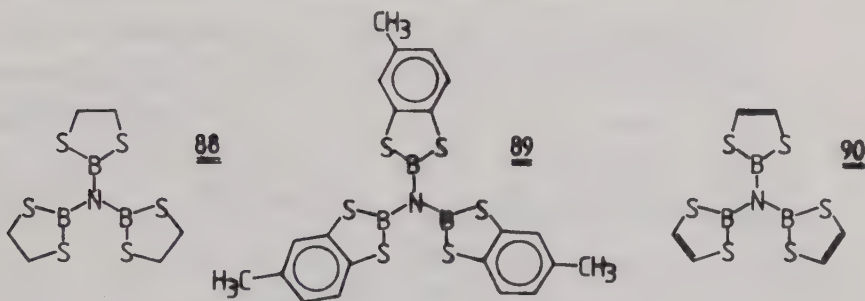
Die B-S-S-S-Torsionswinkel betragen im vorliegenden Fall 74.4° und 73.9°. Von den vier auftretenden B-N-Bindungen ist der B1-N2-Abstand, bedingt durch die Asymmetrie des Moleküls, mit 161.9(15) pm etwas länger als die anderen (158.1 bis 159.9 pm).

Die Verzerrung der Tetraederwinkel ist am B3-Boratom erheblich. Durch die Geometrie des ursprünglichen Diazaborolidinfünfrings ist der N1-B3-N2-Winkel auf 101.3(8)° zusammengepreßt. Demzufolge werden die N1-B3-C5- und N2-B3-C5-Winkel auf 116.8(9)° bzw. 117.9(9)° aufgeweitet.

Der Diederwinkel an der Ethyleneinheit ist mit 1.3° sehr klein. Die Wasserstoffatome stehen demzufolge ekliptisch. Dieser sterisch ungünstige Effekt wird durch die Stärke der Adduktbindungen zwischen B und N, die kaum mehr von "normalen" kovalenten Bindungen entsprechend hybridisierter Atome zu unterscheiden sind, überkompensiert.

5.2 Strukturuntersuchungen an B-Hexathio-substituierten Triboryl- aminen⁷⁴⁾

Die Triborylamine 88 bis 90 wurden röntgenographisch untersucht, um die Konkurrenz der Borylsubstituenten um das freie Elektronenpaar am Stickstoff zu studieren und die Strukturen und Konformationen von Dithiaborolan-, Dithiaborolen- und Benzodithiaborolringsystemen kennenzulernen.



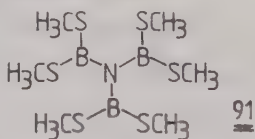
5.2.1 Kristallstrukturen der Verbindungen 88, 89 und 90

Die Tabellen 14 bis 17 enthalten alle wesentlichen Parameter der Kristallstrukturbestimmungen von 88, 89 und 90. Verbindung 88 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Da die Raumgruppe jedoch acht asymmetrische Einheiten erfordert, muß 88 auf einer zweizähligen Drehachse parallel zu b liegen. Diese enthält die Atome N und B2. 89 kristallisiert ebenfalls monoklin in der Raumgruppe C2/c, jedoch mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit wird auf Grund dessen durch ein vollständiges Molekül repräsentiert. Dies gilt

auch für 90, das in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert. Die Abstände der Teilchen untereinander im Kristall sind so groß, daß intermolekulare Wechselwirkungen für die Betrachtung von Molekülparametern vernachlässigt werden können.

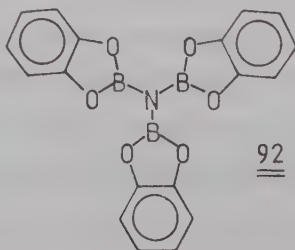
5.2.2 Molekülstrukturen der Verbindungen 88, 89 und 90

Da es sich bei allen drei Verbindungen um dieselbe Substanzklasse, nämlich der Triborylamine, handelt, werden sie in diesem Abschnitt vergleichend diskutiert. Mit in die Diskussion hereingenommen wird die Struktur von Verbindung 91, ebenfalls einem Tris(dithiaboryl)amin.



Dieses kristallisiert analog zu 88 in $C2/c$ mit $z=4$. Das heißt, 91 liegt entsprechend 88 auf einer zweizähligen Drehachse, parallel zur kristallographischen b -Achse.

Um eine optimale Wechselwirkung zwischen dem zentralen Stickstoffatom und den Boratomen der Borylgruppen zu erhalten, müssen die BS_2 -Ebenen koplanar zur NB_3 -Ebene liegen. Dieser Strukturtyp ist im Molekül 92 verwirklicht^{73,75)}.



Wie jedoch die ORTEP-Plots der Moleküle 88, 89, 90 und 91 zeigen (Abbildungen 28 bis 31), liegen erhebliche Verdrillungen von BS_2 -Gruppierungen aus der NB_3 -Ebene vor. Die in Lösung vorhandene und NMR-spektroskopisch festgestellte Äquivalenz der drei Borylgruppen ist im festen Zustand aufgehoben. Die folgende stereochemische Betrachtung soll dieses außergewöhnliche Verhalten verdeutlichen.

Für eine allplanare Einstellung der Dithiaborylgruppen zur NB_3 -Ebene wären unter Berücksichtigung der gefundenen Ringgeometrien folgende S-S-Abstände zwischen den S_2B -Gruppierungen erforderlich:

Verbindung	S-S-Distanz [pm]
<u>91</u>	265
<u>88</u>	271
<u>89</u>	274
<u>90</u>	281

Diese Abstände liegen bereits sehr deutlich unter dem van-der-Waals-Abstand zwischen Schwefelatomen von $340\text{--}350\text{ pm}^{71)}$. Koplanarität hätte dementsprechend starke antibindende Wechselwirkungen zwischen freien Elektronenpaaren zu überwinden. Diese stehen also in Konkurrenz zu den bindenden Überlappungen des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit den "leeren Orbitalen" der Boratome. Zusätzliche Variable, die die BN- und S-S-Wechselwirkungen beeinflussen, stellen die Bindungswinkel am Stickstoff und an den Boratomen dar.

System 91 weicht den sterischen Ansprüchen der Koplanarität durch Verdrillung aller BS_2 -Gruppen aus, wobei der Winkel zwischen den Ebenennormalen $B1-B2-B3-N$ und $B2-S3-S4$ mit 72.5° größer ist als der zwischen $B1-B2-B3-N$ und $B1-S1-S2$ mit 36° . Die anderen drei Systeme reagieren auf die stereochemischen Erfordernisse durch Verdrillung nur einer Borylgruppe ($B2-S3-S4$). Die restlichen beiden bilden mit der B_3N -Ebene nur einen relativ kleinen Winkel von 9.8° bei 88, 1.6° und 2.6° bei 89 und 3.6° bzw. 3.5° bei 90.

Diese Winkel lassen praktisch optimale π -Bindungsbeziehungen zwischen $B1$ und N , sowie $B3$ und N zu. Die Verdrillung der $B2-S3-S4$ -Ebene verhindert eine starke π -Wechselwirkung dieser Borylgruppe mit dem Stickstoffatom. Der entsprechende Interplanarwinkel nimmt bei abnehmender Ringgröße in der Reihe von 88 über 89 nach 90 ab (82.4° für 88, 78.2° für 89 und 57.8° für 90).

Während die $S-S$ -Kontakte zwischen $S2$ und $S3$, und damit auch zwischen $S4$ und $S6$ bei 88, 89 und 91 über dem minimalen van-der-Waals-Abstand liegen, bewegen sie sich bei 90 knapp unterhalb dieser Grenze.

Der Energiegewinn durch Ausbildung der Diborylamin-Einheit $B1-N-B3$ überwiegt die abstoßenden Kräfte zwischen $S1$ und $S5$, sodaß sie sich bis auf 304.4 pm bei 90, 316.3 pm bei 89 und 318.1 pm bei 88 annähern können. Diese Abstände liegen nur knapp über den $S-S$ -Abständen in den Fünfringsystemen.

Die unterschiedliche Verdrillung der Diboryleinheiten hat eine wichtige Konsequenz für die $B-N$ -Bindungslängen. (Erwartungsgemäß nehmen diese bei zunehmender bindender π -Wechselwirkung ab.) Man findet in den vorliegenden Strukturen

zwei Gruppen von B-N-Abständen, pro Molekül einen langen und zwei kürzere. Der lange Abstand wird zwischen dem N-Atom und der am stärksten verdrehten Boryleinheit B2-S3-S4 gefunden. Die schwächere π -Wechselwirkung zwischen N und B2 im Vergleich zu B1 und B3 führt zur Verlängerung dieser B-N-Bindung.

Durch die starke Verdrehung ist es gestattet, den langen BN-Bindungsabstand als BN-Einfachbindungsabstand zwischen sp^2 -hybridisierten B- und N-Atomen zu bezeichnen.

Die längste, bisher bekannte BN-Bindung zwischen sp^2 -hybridisierten Atomen wurde in $(H_3Si)_2N-BF_2$ mit 149.6(17) pm gefunden⁷⁶⁾.

Ein weiteres Indiz für die Tendenz der Borylgruppen B1-S1-S2 und B3-S5-S6 optimale π -Überlappung zu erreichen und gleichzeitig die antibindende Wechselwirkung zwischen S1 und S5 so gering wie möglich zu halten, stellt der B1-N-B3-Winkel dar. Er ist deutlich größer als 120° und nimmt in der Reihenfolge $\underline{88} > \underline{89} > \underline{90}$ mit der Größe der Ringe ab. Um die Idealwinkelsumme von 360° am Stickstoff zu erlangen, werden die Winkel B1-N-B2 und B2-N-B3 kleiner als 120° .

Wie oben bereits erwähnt, wurden diese Röntgenstrukturanalysen auch unter dem Gesichtspunkt durchgeführt, die Geometrie der entsprechenden BS-Heterocyclen kennenzulernen. Der Einbau dieser Ringsysteme in die Triborylamine hatte den glücklichen Umstand zur Folge, daß Ringe mit und ohne π -exocyclischem π -Donorsubstituenten studiert werden konnten. Man muß dabei berücksichtigen, daß die π -Donorwirkung eines Diborylaminstickstoffs naturgemäß um einiges schwächer ist

als die einer Dialkylaminogruppe.

Die Boratome, denen wenig π -Elektronendichte aus einer BN- π -Wechselwirkung zur Verfügung steht, versuchen, sich durch Überlappung mit den Elektronenpaaren der Schwefelatome schadlos zu halten. Hierfür spricht, bei aller Vorsicht in der Interpretation, der Gang der BN- und BS-Abstände mehr als die absoluten Zahlen: langen B2-N-Abständen entsprechen nämlich kürzere B2-S3- und B2-S4-Abstände, den kürzeren B1-N- und B3-N-Bindungen dementsprechend längere B1-S- und B3-S-Bindungen. Der Befund, daß in 89 und 90 trotz der nahezu erreichten Koplanarität der B₃N, B1-S1-S2- und B3-S5-S6-Ebenen etwas längere BN-Bindungen vorliegen, im Mittel jedoch etwas kürzere BS-Bindungen als etwa in 2, deutet darauf hin, daß das Boratom als Teil eines 6π -Elektronensystems bereits eine höhere Elektronendichte besitzt, als etwa in 88 und 91, was eine schwächere BN- π -Wechselwirkung zur Folge haben könnte.

Die beobachteten unterschiedlich langen BS-Bindungen in den BS₂-Gruppierungen stehen in Übereinstimmung mit der Asymmetrie der Moleküle und ihrer unterschiedlichen Umgebung im Molekülgitter.

Die CS-Abstände in 88 sind etwas länger als der Mittelwert von 181.7 pm⁷⁷⁾. In 89 und 90 sind die Schwefelatome an Kohlenstoffatome vom sp²-Typ gebunden, und dementsprechend liegen kürzere CS-Bindungen vor als in 88. In 90 kommt der CS-Abstand dem des Thiophens (171.8 pm)⁷⁸⁾ recht nahe, und steht damit wieder in guter Übereinstimmung mit dem Konzept, daß Dithiaborolene als 6π -Elektronensysteme aufzufassen sind. Die Abstandsverkürzung geht allerdings weitgehend auf die

Hybridisierungsänderung an den Ringkohlenstoffen zurück.

Ihr Abstand ist mit 130.7 pm etwa so groß wie im Ethylen (132 pm) und kürzer als im Thiophen (135 pm).

Die Verkürzung der Kohlenstoffabstände des C_{2S_2B} -Ringes führt zu einer Verengung der Ringinnenwinkel in der Reihe 88 - 90. Von dieser bleiben die CSB-Winkel praktisch unberührt. Folglich passen sich die Ringinnenwinkel an den Atomen C und B an die veränderte Bindungssituation an, wobei der SBS-Winkel am stärksten beeinflusst wird.

In 89 erreicht die Summe der Ringinnenwinkel der Fünfringheterocyclen mit 545° nahezu den Idealwert von 540° für planare Fünfringsysteme. Die Dithiaborolenringe in 90 kommen diesem Wert noch näher. Dementsprechend liegen praktisch ebene Ringe in diesen Heterocyclen vor. Dies wird zusätzlich durch die Abstände der Ringatome zur Ausgleichsebene belegt. In 89 beträgt der maximale Abstand 1.7 pm, in 90 nur 1.4 pm. Damit bestätigt die Röntgenstrukturanalyse die aus NMR-Daten geforderte Planarität für diese Ringsysteme⁷⁹⁾.

Die Dithiaborolanringe in 88 weichen von der Planarität erheblich ab. Durch den SCCS-Torsionswinkel von 44.6° können die Wasserstoffatome auf Lücke stehen, wie auch Abb. 29 gut erkennen läßt.

Abbildung 28: ORTEP-Plot von Verbindung 91.

Abbildung 29: ORTEP-Plot von Verbindung 88.

Abbildung 30: ORTEP-Plot von Verbindung 89.

Abbildung 31: ORTEP-Plot von Verbindung 90.

Abb. 28

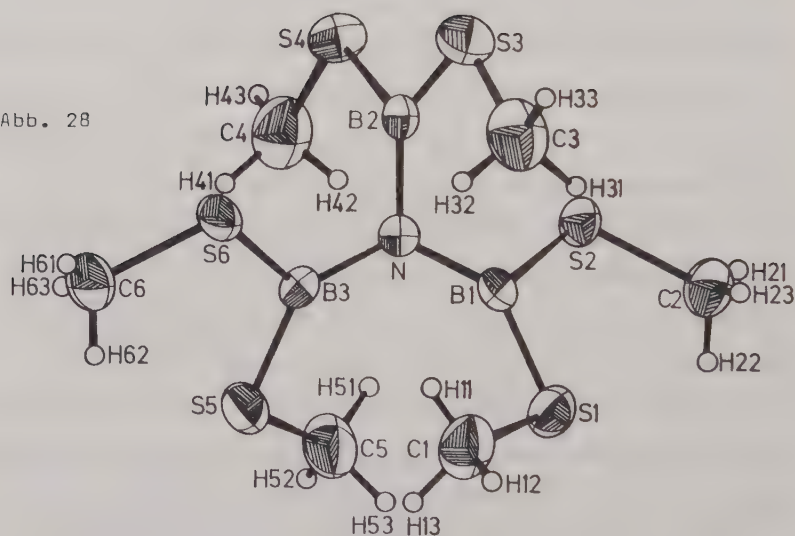


Abb. 29

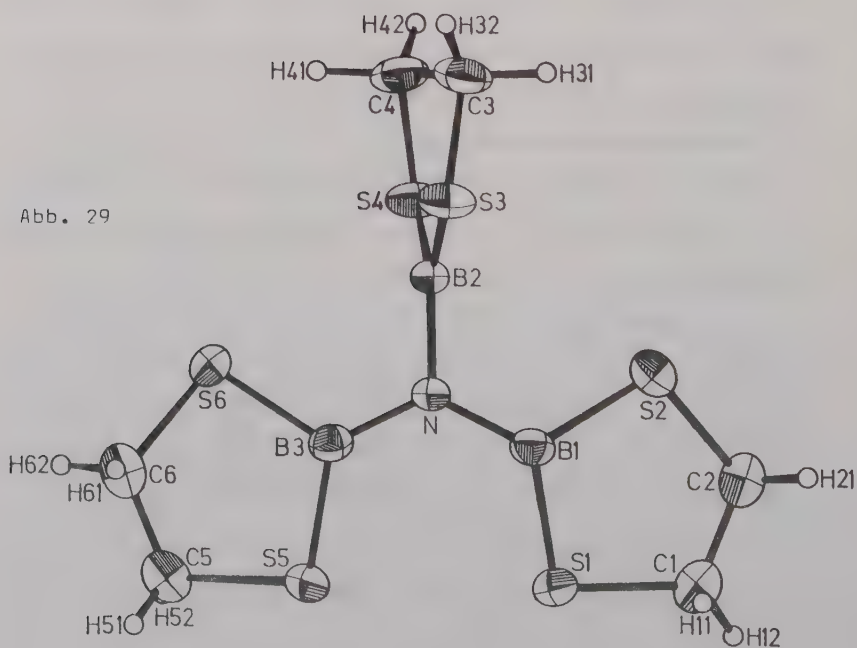


Abb. 30

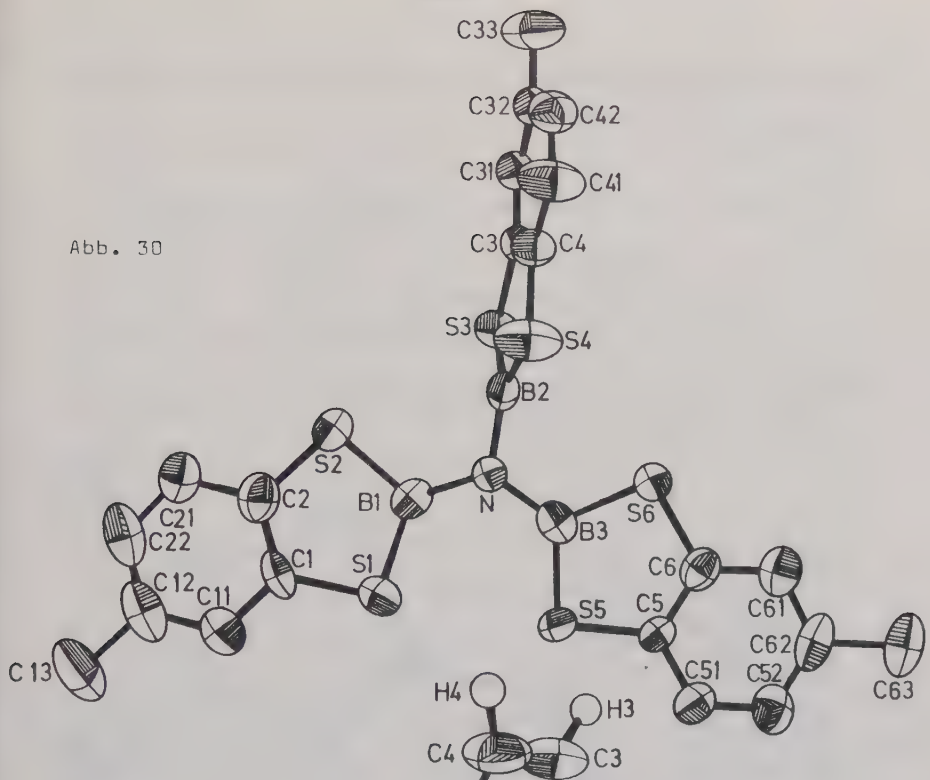
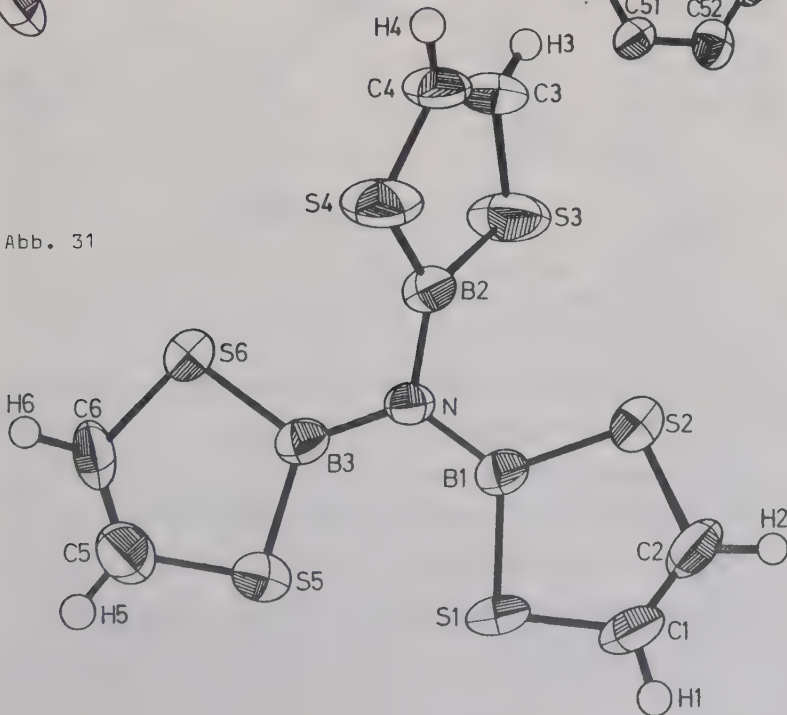
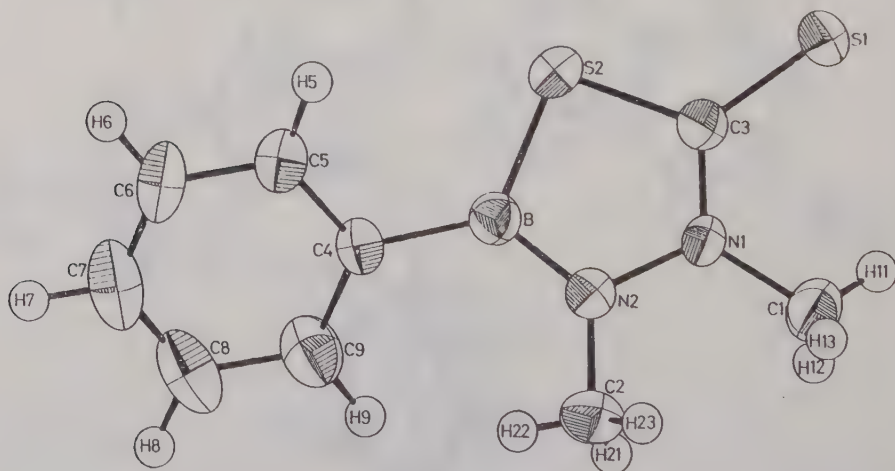


Abb. 31



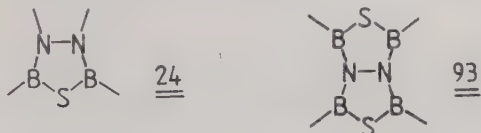
5.3 Molekülstruktur von 3,4-Dimethyl-5-phenyl-1,3,4,5-thiadiazaborolidin-2-thion (27)

Eine weitere BS-Ringverbindung, die bei der Umsetzung von 1,2,4,5-Tetramethyl-3,6-diphenyl-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborin mit CS_2 entsteht, sollte strukturell gesichert werden. Abbildung 32 zeigt die aus der Röntgenstrukturanalyse hervorgehende Molekülstruktur der Verbindung 27. Sie liegt im Kristall streng monomer vor.

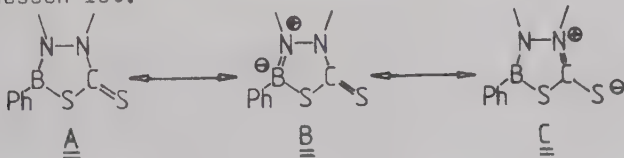
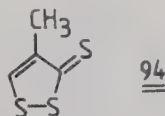


Der Fünfring-Heterocyclus ist praktisch planar. Die maximale Abweichung der Ringatome von der Ausgleichsebene beträgt 0,9 pm. Der Diederwinkel an der Hydrazinbrücke (B-N2-N1-C3) ist mit $6,5^\circ$ sehr klein. Es bestehen folglich optimale π -Bindungsmöglichkeiten zwischen N2 und B sowie zwischen N1 und C3. Dies verdeutlicht ebenso der kurze B-N2-Abstand von 138,4(5) pm (siehe Tabelle 18). Der vergleichsweise sehr kurze N-N-Abstand in 91 mit 140,6(4) pm belegt eine starke Reduzierung der durch die freien Elektronenpaare hervor-

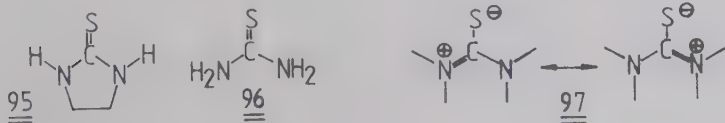
rufenen Abstoßungskräfte. Er entspricht dem in 24 gefundenen²⁴⁾. Die B-S-Bindungslänge liegt mit 181.8(4) pm im Rahmen der für Heterocyclen dieses Typs (24 und 93⁸⁰⁾) erwarteten (siehe auch Tabelle 20).



Die Kohlenstoff-Schwefel-Mehrfachbindung weist eine Länge von 167.2(3) pm auf. Sie entspricht damit einer relativ langen C=S-Bindung. Die Ursache hierfür liegt in der starken π -Wechselwirkung zwischen N1 und C3. Im Vergleich dazu beträgt der C-S-Doppelbindungsabstand im 4-Methyl-1.2-dithia-cyclopent-4-en-3-thion (94) 162.7 pm⁸¹⁾. Da in 94 nur geringe π -Wechselwirkungen innerhalb des Rings vorliegen, kann sich eine echte C=S-Doppelbindung ausbilden. Dies bedeutet, daß in 27 der Resonanzstruktur C ein starkes Gewicht beizumessen ist.



Der C-S-Abstand wird in Thioharnstoffderivaten noch sehr viel stärker aufgeweitet, beispielsweise in 95⁸²⁾ und in 96⁸³⁾ auf 171 pm. Eine zu C analoge Grenzstruktur (97) trägt in diesen Verbindungen viel zum Grundzustand bei.



Die Winkelsummen an B, N1, N2 und C3 betragen in 27 sehr genau 360° . Diese Atome sind also trigonal planar von ihren drei Nachbarn umgeben. Durch die Einebnung des Fünfrings müssen die Ringinnenwinkel jedoch deutlich von 120° abweichen.

Das Boratom erweist sich hierbei mit $107.3(2)^\circ$ als das flexibelste Atom. Darauf folgen der Kohlenstoff mit $111.0(2)$ und die beiden Stickstoffatome mit $114.5(3)^\circ$ (am N2) und $115.6(3)^\circ$ (am N1). Die große Anpassungsfähigkeit des Bors bezüglich der Winkelkontraktion scheint sich als allgemeingültiges Prinzip zu erweisen. Siehe dazu auch die Strukturen von 42, 88, 89, 90 sowie Literatur 24) und 80).

Der Winkel am Schwefelatom S2 beträgt $91.6(2)^\circ$ und ist damit dem im H_2S (92.2°) gefundenen sehr ähnlich.

Um eine Überlappung der van der Waals-Radien der Methylgruppe am N2 mit der Phenylgruppe am Boratom zu vermeiden, ist die Ebene des Phenylrings gegen die Ausgleichsebene des Fünfrings um 37.9° verdreht. Die aufgrund dessen schwächere π -Wechselwirkung zwischen dem Boratom und der Phenylgruppe wird durch den Gewinn an B-N-Bindungsenergie ausgeglichen.

Auch im vorliegenden Fall scheint es durchaus möglich zu sein, wie bei Verbindung 24²⁴⁾ von einem durchkonjugierten 6π -System zu sprechen, wobei die Konjugation hier jedoch teilweise durch die C=S-Doppelbindung unterbrochen ist.

Tabelle 12: Bindungsabstände in pm für Verbindung 42.

B1 - BR1	198.3 (12)	N2 - C4	149.4 (14)
B2 - BR2	202.5 (13)	C1 - C2	153.5 (19)
B1 - S1	191.0 (12)	B3 - C5	156.6 (17)
B2 - S4	193.0 (13)	C1 - H11	96.8 (13)
B1 - S3	189.4 (12)	C1 - H12	100.8 (12)
B2 - S3	186.0 (13)	C2 - H21	100.1 (12)
B1 - N2	161.9 (15)	C2 - H22	112.5 (12)
B2 - N1	158.7 (15)	C3 - H31	115.0 (15)
S2 - S1	204.2 (14)	C3 - H32	103.4 (15)
S2 - S4	203.1 (14)	C3 - H33	99.8 (13)
S2 - B3	203.8 (12)	C4 - H41	98.5 (13)
N1 - B3	159.9 (15)	C4 - H42	111.5 (13)
N2 - B3	158.1 (14)	C4 - H43	106.9 (13)
N1 - C1	150.5 (16)	C5 - H51	108.0 (12)
N2 - C2	150.4 (14)	C5 - H52	101.5 (12)
N1 - C3	147.5 (15)	C5 - H53	100.1 (12)

Tabelle 13: Bindungswinkel in Verbindung 42 ($^{\circ}$).

C2 -N2 -C4	108.42 (84)	S1 -B1 -BR1	106.05 (56)
N1 -C1 -C2	108.17 (96)	S4 -B2 -BR2	103.81 (59)
N2 -C2 -C1	107.53 (93)	S1 -B1 -N2	105.55 (68)
N1 -C1 -H11	102.57 (104)	S4 -B2 -N1	105.68 (74)
N1 -C1 -H12	118.95 (111)	S3 -B1 -BR1	107.36 (57)
C2 -C1 -H11	118.01 (117)	S3 -B2 -BR2	108.44 (62)
C2 -C1 -H12	103.51 (107)	S3 -B1 -N2	109.83 (70)
H11 -C1 -H12	106.42 (120)	S3 -B2 -N1	112.67 (77)
N2 -C2 -H21	96.93 (92)	BR1 -B1 -N2	114.57 (70)
N2 -C2 -H22	109.45 (93)	BR2 -B2 -N1	112.96 (75)
C1 -C2 -H21	118.62 (110)	B1 -S3 -B2	99.92 (55)
C1 -C2 -H22	92.64 (91)	S1 -S2 -S4	109.15 (18)
H21 -C2 -H22	130.66 (118)	S1 -S2 -B3	97.66 (37)
N1 -C3 -H31	122.15 (113)	S4 -S2 -B3	98.46 (37)
N1 -C3 -H32	108.20 (112)	B1 -S1 -S2	93.26 (38)
N1 -C3 -H33	110.26 (116)	B2 -S4 -S2	92.50 (41)
H31 -C3 -H32	104.68 (116)	S2 -B3 -C5	107.34 (77)
H31 -C3 -H33	107.07 (120)	S2 -B3 -N2	106.81 (69)
H32 -C3 -H33	102.68 (123)	S2 -B3 -N1	105.76 (69)
N2 -C4 -H41	112.56 (108)	N1 -B3 -N2	101.27 (79)
N2 -C4 -H42	104.70 (97)	N1 -B3 -C5	116.80 (91)
N2 -C4 -H43	107.76 (101)	N2 -B3 -C5	117.89 (91)
H41 -C4 -H42	111.83 (116)	B2 -N1 -B3	108.26 (79)
H41 -C4 -H43	117.24 (122)	B2 -N1 -C3	113.19 (88)
H42 -C4 -H43	101.52 (104)	B2 -N1 -C1	110.61 (84)
B3 -C5 -H51	108.39 (98)	B3 -N1 -C1	102.56 (81)
B3 -C5 -H52	107.15 (100)	B3 -N1 -C3	113.41 (86)

B3 -C5 -H53	111.86 (103)	C1 -N1 -C3	108.30 (89)
H51-C5 -H52	112.43 (108)	B1 -N2 -B3	108.77 (76)
H51-C5 -H53	107.90 (106)	B1 -N2 -C4	111.46 (81)
H52-C5 -H53	109.16 (110)	B1 -N2 -C2	113.00 (79)
S1 -B1 -S3	113.59 (61)	B3 -N2 -C2	102.79 (79)
S4 -B2 -S3	113.00 (66)	B3 -N2 -C4	112.13 (82)

Zu den Tabellen 14 bis 17: Die symmetrieäquivalenten Abstände und Winkel der höher symmetrischen Verbindungen 88 und 91 sind nach den weniger symmetrischen (89, 90) bezeichnet (z.B..S1' = 55; S2' = 56 usw.). Dies erleichtert den Vergleich analoger Daten.

Tabelle 14: Bindungsabstände in 88, 89, 90 und 91 (in pm).

	<u>91</u>	<u>88</u>	<u>89</u>	<u>90</u>
N-B1	144.0 (6)	143.6 (4)	144.8 (6)	144.5 (5)
N-B2	148.3 (7)	147.2 (5)	147.8 (5)	147.0 (5)
N-B3	144.0 (6)	143.6 (4)	144.9 (6)	144.1 (5)
B1-S1	180.5 (5)	180.7 (3)	180.2 (5)	181.6 (4)
B1-S2	181.6 (2)	181.9 (3)	181.8 (6)	180.2 (4)
B2-S3	179.9 (4)	179.6 (3)	178.4 (5)	179.2 (4)
B2-S4	179.9 (4)	179.6 (3)	178.8 (5)	179.5 (4)
B3-S5	180.5 (5)	180.7 (3)	180.7 (5)	180.8 (4)
B3-S6	181.6 (6)	181.9 (3)	181.5 (5)	180.6 (4)
C1-C2		150.4 (5)	138.6 (6)	130.7 (6)
C3-C4		150.4 (6)	138.3 (6)	130.3 (6)
C5-C6		150.4 (5)	138.5 (5)	131.2 (6)
S1-C1	180.9 (9)	182.9 (4)	177.1 (5)	172.9 (4)
S2-C2	181.5 (8)	181.8 (4)	174.7 (4)	174.4 (5)
S3-C3	179.9 (6)	183.1 (3)	175.4 (4)	174.3 (4)
S4-C4	179.9 (6)	183.1 (3)	175.4 (5)	173.5 (4)
S5-C5	180.9 (9)	182.9 (4)	176.2 (4)	172.7 (5)
S6-C6	181.5 (8)	181.8 (4)	176.0 (5)	172.9 (4)

Die CH-Abstände liegen zwischen 70 und 110 pm. Die restlichen CC-Abstände in Verbindung 89 finden sich in Tabelle 44 in Abschnitt 7.5.

Tabelle 15: Bindungswinkel in 88, 89, 90 und 91 ($^{\circ}$).

	<u>91</u>	<u>88</u>	<u>89</u>	<u>90</u>
B1-N-B3	127.2 (3)	126.9 (2)	125.8 (4)	124.5 (3)
B1-N-B2	116.4 (3)	116.6 (2)	117.0 (3)	117.1 (3)
B3-N-B2	116.4 (3)	116.6 (2)	117.2 (3)	118.3 (3)
S1-B1-S2	117.0 (3)	113.4 (2)	113.1 (3)	110.7 (2)
S1-B1-N	127.2 (3)	125.3 (2)	125.9 (3)	125.4 (3)
S2-B1-N	115.8 (3)	121.2 (2)	121.0 (3)	123.8 (3)
S3-B2-S4	113.6 (2)	114.0 (1)	113.4 (3)	111.0 (2)
S3-B2-N	123.2 (3)	123.0 (2)	122.8 (3)	123.8 (3)
S4-B2-N	123.2 (3)	123.0 (1)	123.8 (3)	125.2 (3)
S5-B3-S6	117.0 (3)	113.4 (2)	112.8 (3)	110.6 (2)
S5-B3-N	127.2 (3)	125.3 (2)	126.9 (3)	125.7 (3)
S6-B3-N	115.8 (3)	121.2 (2)	120.4 (3)	123.7 (3)
B1-S1-C1	107.3 (3)	95.5 (2)	95.6 (2)	95.9 (2)
B1-S2-C2	106.7 (3)	95.2 (2)	96.0 (2)	95.9 (2)
B2-S3-C3	104.8 (3)	95.6 (2)	95.7 (2)	96.2 (2)
B2-S4-C4	104.8 (3)	95.6 (2)	96.4 (2)	96.1 (2)
B3-S5-C5	107.3 (3)	95.5 (2)	96.0 (2)	95.9 (2)
B3-S6-C6	106.7 (3)	95.2 (2)	96.0 (2)	96.0 (2)
S1-C1-C2		109.9 (3)	117.6 (3)	119.1 (3)
S2-C2-C1		109.6 (3)	117.7 (3)	118.4 (4)
S3-C3-C4		109.5 (3)	117.9 (3)	118.5 (3)
S4-C4-C3		109.5 (3)	116.5 (3)	118.2 (3)
S5-C5-C6		109.9 (3)	117.8 (3)	118.9 (3)
S6-C6-C5		109.5 (3)	116.4 (3)	228.5 (3)

Die restlichen Bindungswinkel der Verbindung 89 finden sich in Tabelle 44 in Abschnitt 7.5.

Tabelle 16: Winkel zwischen den Ebenennormalen ($^{\circ}$).

	<u>91</u>	<u>88</u>	<u>89</u>	<u>90</u>
B1B2B3N/B1S1S2	36.0	9.8	1.6	3.6
B1B2B3N/B3S5S6	36.0	9.8	2.6	3.5
B1B2B3N/B2S3S4	72.5	82.4	78.2	57.8
B1S1S2/B2S3S4	88.3	78.5	77.4	58.8
B3S5S6/B2S3S4	88.3	78.5	78.0	59.5

Tabelle 17: Schwefel - Schwefel - Abstände (in pm).

	<u>91</u>	<u>88</u>	<u>89</u>	<u>90</u>
S1-S5	393.4 (2)	318.1 (1)	316.3 (2)	304.4 (1)
S2-S3	391.2 (2)	359.9 (1)	360.5 (2)	332.2 (2)
S4-S6	391.2 (2)	359.9 (1)	360.0 (2)	338.2 (2)
S1-S2	308.7 (2)	303.1 (1)	302.0 (2)	297.7 (1)
S3-S4	301.1 (2)	301.3 (1)	298.6 (2)	295.5 (2)
S5-S6	308.7 (2)	303.1 (1)	301.7 (1)	297.2 (2)

Tabelle 18: Bindungsabstände in 27 (in pm).

N1 - N2	140.6 (4)	C8 - C9	139.2 (6)
N2 - B	138.4 (5)	C9 - C4	139.8 (5)
B - S2	182.1 (4)	C1 - H11	90.7 (48)
S2 - C3	174.5 (3)	C1 - H12	78.4 (4)
C3 - N1	133.3 (4)	C1 - H13	112.3 (4)
C3 - S1	167.2 (3)	C2 - H21	72.8 (4)
N1 - C1	145.6 (5)	C2 - H22	86.1 (4)
N2 - C2	146.4 (4)	C2 - H23	109.7 (4)
B - C4	155.8 (5)	C5 - H5	102.2 (4)
C4 - C5	140.0 (5)	C6 - H6	101.2 (4)
C5 - C6	138.3 (5)	C7 - H7	100.7 (4)
C6 - C7	136.1 (8)	C8 - H8	100.9 (5)
C7 - C8	138.6 (7)	C9 - H9	101.5 (4)

Tabelle 19: Bindungswinkel in 27 ($^{\circ}$).

C1 -N1-N2	120.57 (26)	H21-C2-H22	109.01 (46)
C3 -N1-N2	115.61 (25)	H21-C2-H23	118.24 (44)
C1 -N1-C3	123.82 (28)	H22-C2-H23	109.60 (38)
N1 -N2-C2	115.96 (26)	C5 -C4-C9	117.77 (32)
N1 -N2-B	114.53 (26)	C5 -C4-B	119.59 (31)
C2 -N2-B	129.32 (29)	C9 -C4-B	122.60 (31)
S2 -B -N2	107.16 (25)	C4 -C5-C6	120.99 (35)
S2 -B -C4	124.04 (26)	C4 -C5-H5	120.32 (34)
N2 -B -C4	128.79 (31)	C6 -C5-H5	118.68 (36)
B -S2-C3	91.64 (16)	C5 -C6-C7	120.29 (41)
S1 -C3-S2	123.49 (19)	C5 -C6-H6	120.08 (41)
S1 -C3-N1	125.48 (24)	C7 -C6-H6	119.63 (43)
S2 -C3-N1	111.03 (23)	C6 -C7-C8	120.58 (44)
N1 -C1-H11	110.16 (320)	C6 -C7-H7	120.09 (45)
N1 -C1-H12	109.42 (38)	C8 -C7-H7	119.32 (45)
N1 -C1-H13	111.09 (31)	C7 -C8-C9	119.51 (42)
H11-C1-H12	94.95 (321)	C7 -C8-H8	119.34 (45)
H11-C1-H13	115.88 (320)	C9 -C8-H8	121.12 (43)
H12-C1-H13	114.26 (41)	C4 -C9-C8	120.86 (37)
N2 -C2-H21	106.27 (39)	C4 -C9-H9	120.04 (36)
N2 -C2-H22	103.23 (34)	C8 -C9-H9	119.10 (39)
N2 -C2-H23	109.41 (31)		

5.4 Bindungsabstände zwischen Bor und Schwefel

In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl von Verbindungen durch Röntgen- oder Elektronenbeugung strukturell untersucht. Tabelle 20 zeigt eine Auswahl beobachteter BS-Abstände zu drei- und vierfach koordiniertem Bor. Übergangsmetallkomplexe von Bor-Schwefel-Heterocyclen blieben unberücksichtigt. Erwartungsgemäß sind die BS-Bindungslängen in erster Linie von der Hybridisierung der betreffenden Boratome abhängig. Bei gleicher Koordinationszahl am Bor streuen die Werte jedoch noch immer sehr stark um einen Mittelwert, wobei unmittelbar keine Abhängigkeit vom π -Donorcharakter der restlichen Substituenten am Boratom zu erkennen ist. Es fällt lediglich auf, daß die kürzeste BS-Bindung in $\text{Me}_2\text{B-SMe}$ mit 177.9(5) pm in einem Molekül auftritt, in dem der Schwefel den einzigen Substituenten am Bor darstellt, der über freie Elektronenpaare zur π -Absättigung verfügt. Es liegt die Vermutung nahe, daß diese π -Wechselwirkung zur Bindungsverkürzung führt.

Den anderen Extremwert, bei dem das Boratom durch einen Aminliganden gut abgesättigt wird, bildet Verbindung 98. Ihre BS-Abstände von 186.9(7) pm stellen einen Maximalwert für den Abstand zwischen einem Boratom der Koordinationszahl 3 und einem Schwefelatom dar. Die Tatsache, daß in Verbindung 99 praktisch die gleiche BS-Bindungslänge wie in 100 vorliegt, weist auf die Grenzen dieser Betrachtungsweise hin. Ein Beweis für eine π -Wechselwirkung zwischen B und S läßt sich demzufolge mit Hilfe von Bindungslängen allein nicht führen. Erfolgreicher scheint eine Tendenzanalyse von Abstandsveränderungen bei Variation möglichst nur eines

Parameters (z.B. die B-N- π -Wechselwirkung bei 88, 89, 90 und 91) zu sein.

Weiter folgt aus Tabelle 20 eine breite Varianz der BS-Bindungslängen bei vierfach koordiniertem Bor.

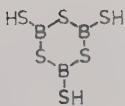
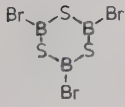
Sie reichen von 186.0(13) pm in 42 bis 204 pm ebenfalls in 42 bzw. 100.

Tabelle 20: Bor-Schwefel-Abstände in Molekülen mit B-S-Bindungen.

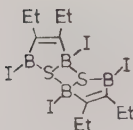
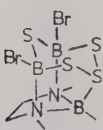
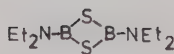
zu a): röntg. = röntgenographisch

el. = durch Elektronenbeugung in der Gasphase

zu b): Standardabweichungen sind in der Literatur nicht angegeben.

Verbindung	d_{BS} [pm]	KZ am Bor	Bestimmungs- methode ^{a)}	Lit.
Me_2B-SMe	177.9(5)	3	el.	84)
$MeB(SMe)_2$	179.6(7)	3	el.	85)
$B(SMe)_3$	180.5(2)	3	el.	86)
$(Me)_2B-S-S-B(Me)_2$	180.5(5)	3	el.	87)
	180.3(5) endo	3	röntg.	88)
	181.3(6) exo			
	181(2)	3	röntg.	89)
B_2S_3	180.7	im	röntg. ^{b)}	90)
(bestehend aus über Sulfidbrücken verknüpfte Sechs- und Vierringe)	183.8	Vierring		
	179.0	exo zum Vierring		
	180.7			
	177.8			
	181.8	im		
	178.4	Sechs-		
	179.8	ring		
	179.7			
	182.7	exo zum		
	182.8			
	182.4	Sechsring		

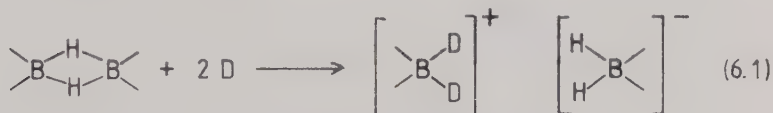
Verbindung	d_{BS} [pm]	KZ am Bor	Bestimmungs- methode ^{a)}	Lit.
$N(B_{\text{S}}^{\text{C}_6\text{H}_4})_3 \quad \underline{\underline{89}}$	180.2(5)	3	röntg.	
	181.8(6)			
	180.7(5)			
	181.5(5)			
	179.2(4)			
$N(B_{\text{S}}^{\text{C}_6\text{H}_4})_3 \quad \underline{\underline{89}}$	179.5(4)	3	röntg.	
	181.6(4)			
	180.2(4)			
	180.8(4)			
	180.6(4)			
$N(B_{\text{S}}^{\text{C}_6\text{H}_4})_3 \quad \underline{\underline{90}}$	179.2(4)	3	röntg.	
	179.5(4)			
	184.4(4)			
	186.9(7)			
	186.1(11)			
$N(B_{\text{S}}^{\text{C}_6\text{H}_4})_3 \quad \underline{\underline{98}}$	185.4(9)	3	röntg.	93)
	187.0(10)			
	184.0(12)			
	195.2(12)			
	193.5(12)			
$\{Cl_2B-SMe\}_3$	193.2(12)	4	röntg.	47)
	197.3(12)			
	195.8(12)			
	194.1(12)			

Verbindung	d_{BS} [pm]	KZ am Bor	Bestimmungsmethode ^{a)}	Lit.
$(Br_2B-SMe)_3$	198(3)	4	röntg.	47)
	195(3)			
	199(3)			
	190(3)			
	192(3)			
	191(3)			
$Ag_3B_5S_9$	192	4	röntg. ^{b)}	65)
	183(2)	3	röntg.	25)
	194(2)	4		
	204(2)	4		
	Adduktbindung	4		
	191.0(12)	4	röntg.	
	193.0(13)			
	189.4(12)			
	186.0(13)			
	203.8(12)	Adduktbindung		
	181(4)	3	röntg.	146)
	183(4)			
	185(4)			
	187(4)			

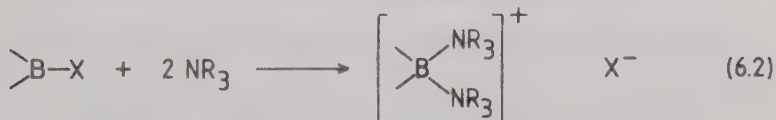
6. Kationen des Bors mit der Koordinationszahl 2

Bor-Kationen mit vier Liganden am zentralen Boratom sind seit längerer Zeit bekannt. Die Darstellungsmethoden für eine Vielzahl dieser Verbindungen lassen sich in vier Gruppen einteilen¹⁰⁾:

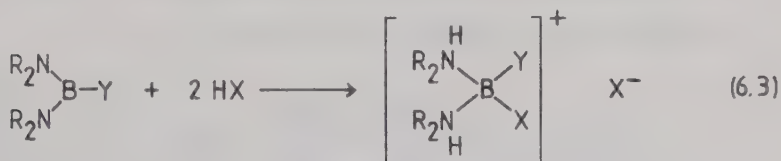
1. Asymmetrische Spaltung von Boranen durch Lewisbasen:



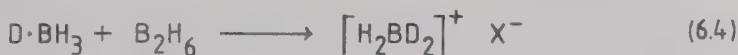
2. Umsetzung substituierter Borane mit Aminen:



3. Addition von Halogenwasserstoffen an Aminoborane:

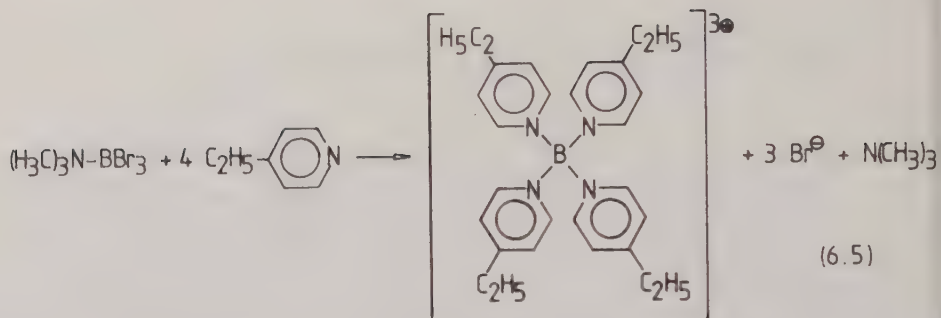


4. Reaktion von Boranen mit Amin-Boranen bei höherer Temperatur:



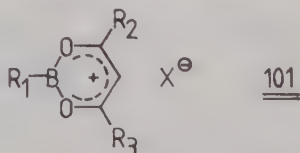
mit $\text{X} = \text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}, \text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{L}^-$ usw.

Auf ähnliche Weise können auch vierfach koordinierte Ionen des Bors mit zwei- und dreifach positiver Ladung synthetisiert werden. Ein Beispiel sei im folgenden aufgeführt⁹⁵⁾:

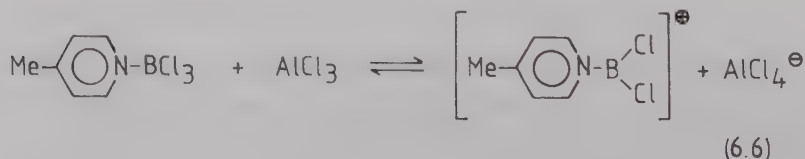


In allen angeführten Beispielen können die Liganden einen Teil der positiven Ladung übernehmen.

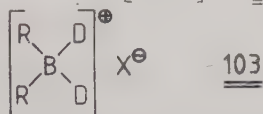
In der Literatur sind auch Bor-Kationen der Koordinationszahl 3 beschrieben. Bei der Umsetzung von Boronsäuren oder Trialkoxyboranen mit 1.3-Diketoverbindungen und einer starken Säure (z.B. HClO_4) fallen die Verbindungen 101 an⁹⁶⁾. Auch hier sind die Liganden in der Lage, die positive Ladung zu übernehmen. Man kann 101 deshalb auch als 1.3-donor-substituiertes Allylkation bezeichnen.



Ryschkewitsch et al. versuchten die Darstellung eines dreifach koordinierten Bor-Kations ausgehend vom 4-Methylpyridin- BCl_3 -Addukt¹²⁴⁾. Dieses ist jedoch lediglich im Gleichgewicht mit den Ausgangsprodukten stabil:



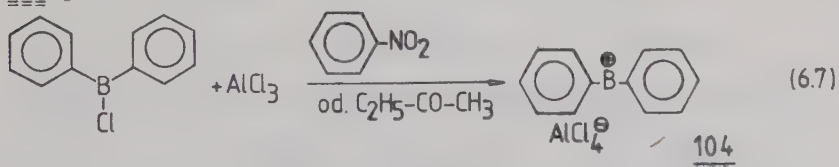
Verbindungen vom Typ 103 entsprechen einem durch zwei Donatoren stabilisierten Kation $[R-B-R]^+$ (102). Die Lewisbasen



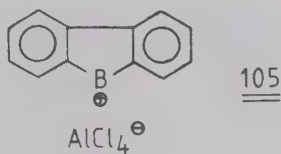
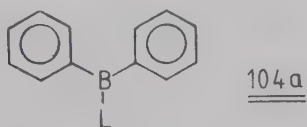
O werden benötigt, um die beiden unbesetzten Orbitale am Zentralatom abzusättigen und dieses dem weiteren nukleophilen Angriff zu entziehen. Dabei erhebt sich die Frage, wieweit durch geeignete Wahl der Substituenten R auf diese Stabilisierung verzichtet werden kann, bzw. ob bestimmte Substituenten die Koordinationszahl 2 begünstigen.

Es wurden bereits verschiedene Versuche durchgeführt, die die Beobachtung von Ionen des Typs 102 in kondensierter Phase zum Ziel hatten.

Beispielsweise wurde aus der Erhöhung der Leitfähigkeit bei der Zugabe von $AlCl_3$ zu einer Lösung von Diphenylborchlorid in Ethylmethylketon oder Nitrobenzol auf das Vorliegen von 104 geschlossen⁹⁷⁾.



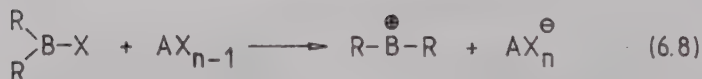
Der Vergleich der UV-Spektren von 104 und Ph_2CH^+ legt jedoch eine zusätzliche Koordination des Bors durch ein Lösungsmittelmolekül zu 104a nahe.



Köster und Willemssen⁹⁸⁾ isolierten ein Addukt von AlCl_3 an 9-Chlor-9-borafluoren, dessen ^{11}B - und ^{27}Al -NMR-Spektren jedoch nicht für die Bildung des Ionenpaares (105) sprechen. Schließlich erhielten R. W. Parry et. al.¹⁷⁾ bei -80°C NMR-spektroskopische Hinweise auf die Bildung eines Bis(dimethyl-amino)bor(1+)-tetrachloroaluminats bei der Einwirkung von AlCl_3 auf $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$. Sie konnten jedoch Weiterreaktionen die unter anderem zur Spaltung der B-N-Bindung führten, nicht unterdrücken.

Die Synthese von R-B-R^+ -Ionen nach Gleichung (6.8) sollte jedoch gelingen, wenn

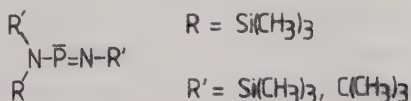
- 1) das Boratom des Bor-Kations durch starke π -Wechselwirkungen mit den Substituenten elektronisch abgesättigt wird,
- 2) das Boratom des Kations sterisch gegen nukleophile Angriffe abgeschirmt ist,
- 3) die Donoratome in R nicht von Lewisäuren, die zur Abstraktion von X eingesetzt werden, angegriffen werden,
- 4) die Bindungsenergie von B-X klein genug ist, um die Abspaltung von X^- nicht zu verhindern und
- 5) die Nukleophilie des Anions und des Lösungsmittels klein genug ist, um nicht am Boratom zu koordinieren.



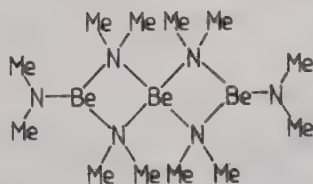
6.1 Synthese der Ausgangsverbindungen

Die Bedingungen 1 - 3 werden in erster Linie durch Aminogruppen mit sterisch anspruchsvollen Alkylresten erfüllt.

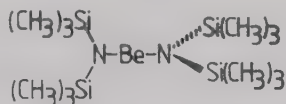
Auf diese Weise gelang es bisher bei vielen Elementen, ungewöhnlich niedrige Koordinationszahlen zu verwirklichen. Beispielsweise konnte der dreibindige, zweifach koordinierte Phosphor durch Trimethylsilyl- bzw. t-Butylgruppen^{99,100,107)} erstmals stabilisiert werden.



Amide des Berylliums liegen im festen Zustand normalerweise mit drei- oder vierfach koordiniertem Zentralatom vor, belegt etwa durch die Struktur des Bis(dimethylamino)berylliums¹⁰¹⁾:

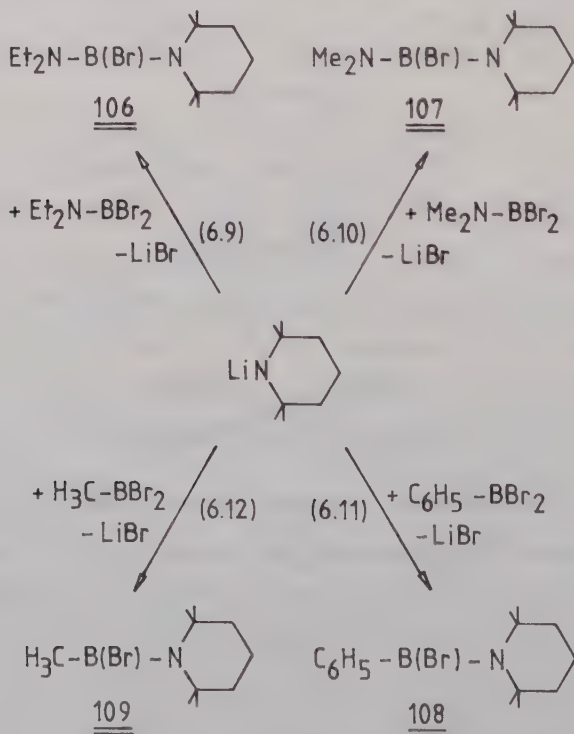


Mit Bis(trimethylsilyl)aminogruppen erhält man ein streng monomeres Berylliumamid¹²⁾:



Unter Verwendung der sterisch anspruchsvollen 2.2.6.6-Tetramethylpiperidinogruppe gelang es sogar, ein dikoordiniertes Amid des Germanium (II) zu isolieren und spektroskopisch sowie strukturell zu charakterisieren¹⁰²⁾.

Dieser Tetramethylpiperidinligand erschien auch für die Synthese der Borkationen am günstigsten. Er sollte neben der π -Donorwirkung des Stickstoffs durch die vier Methylgruppen gleichzeitig in der Lage sein, den Stickstoff vor elektrophilen und das Bor vor nukleophilen Angriffen zu schützen. Die Abspaltung des Liganden X aus dem dreifach koordinierten Boran nach (6.8) ist für $X = I$ sicherlich besonders begünstigt, da die B-I-Bindung die schwächste der Bor-Halogenbindungen darstellt. Dennoch wurde aus Gründen der leichteren Zugänglichkeit der Ausgangsverbindungen bei den nachfolgend diskutierten Reaktionen zuerst Brom als Ligand gewählt. Die Synthesewege zu den bisher unbekannten Tetramethylpiperidino-borbromiden 106 - 109 sind im folgenden Schema zusammengefaßt:



Wie zu erwarten, handelt es sich um stabile, hydrolyseempfindliche, flüssige oder feste (108) Verbindungen.

6.1.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen

106 - 109

Die ^{11}B -NMR-Spektren von 106 - 109 enthalten erwartungsgemäß jeweils nur ein Signal. Im Vergleich zu den entsprechenden Verbindungen, in denen die TMP-Gruppe (TMP = Tetramethylpiperidin) durch eine Dimethylaminogruppe ersetzt ist, sind sie weniger abgeschirmt, d.h. die π -Elektronendichte am Bor ist etwas reduziert¹⁰³). Die Differenzen in der chemischen Verschiebung betragen:

$$\text{für } \underline{106}: \Delta(\delta^{11}\text{B}) = \delta^{11}\text{B}_{\underline{106}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{Et}_2\text{N-B(Br)-NMe}_2} = 2.1 \text{ ppm}$$

$$\text{für } \underline{107}: \Delta(\delta^{11}\text{B}) = \delta^{11}\text{B}_{\underline{107}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{Me}_2\text{N-B(Br)-NMe}_2} = 2.7 \text{ ppm}$$

$$\text{für } \underline{108}: \Delta(\delta^{11}\text{B}) = \delta^{11}\text{B}_{\underline{108}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{Ph-B(Br)-NMe}_2} = 3.7 \text{ ppm}$$

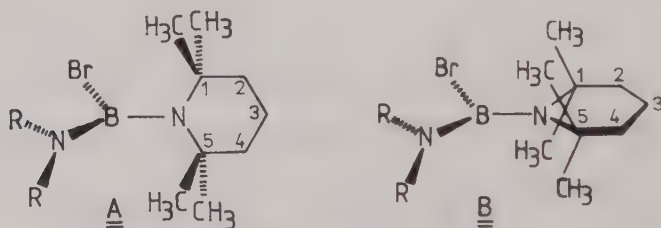
$$\text{für } \underline{109}: \Delta(\delta^{11}\text{B}) = \delta^{11}\text{B}_{\underline{109}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{H}_3\text{C-B(Br)-NMe}_2} = 3.9 \text{ ppm}$$

Die ^1H -NMR-Spektren für 106 und 107 zeigen für die Methylgruppen im TMP-Ring nur ein schlecht aufgelöstes Multiplett, dessen Signale auch im 200 MHz-Spektrum nicht zugeordnet werden konnten. Die Methylgruppen des TMP liefern zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1 : 1. Der von den Dialkylaminogruppen bestimmte Teil der Spektren weist durch die Aufspaltung in jeweils 2 Signalgruppen auf eine gehinderte Rotation um die $\text{R}_2\text{N-B}$ -Bindung hin. Bei Raumtemperatur ist dieses Verhalten

für substituierte Bis(dialkylamino)borane etwas ungewöhnlich¹⁰⁴⁾. Bisher beobachtete Ausnahmen stellen das $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ (Lit. 105) und einige Diisopropylamino-borane dar¹⁰³⁾.

Da die Aufspaltung der Dimethylaminogruppe von 107 in CH_2Cl_2 erst im 200 MHz-Spektrum sichtbar ist, scheint es denkbar, daß bei einigen anderen $(\text{R}_2\text{N})_2\text{BX}$ -Verbindungen unter gleichen Bedingungen ebenfalls eine Trennung der Signale auftritt.

Die Protonenspektren stehen mit zwei möglichen Strukturen im Einklang:



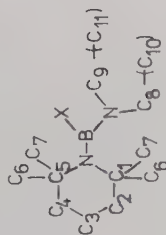
Eine Klärung, welches die bevorzugte Konformation ist, können die ^{13}C -NMR-Spektren liefern. Während bei A die Signale von C_1 mit C_5 und C_2 mit C_4 notwendigerweise zusammenfallen müssen, erwartet man bei B für jedes C-Atom des TMP-Rings ein eigenes Signal. Die Betrachtung des Kalottenmodells lehrt, daß A sterisch sehr viel günstiger sein sollte als B.

Die Tabelle 22 enthält alle gemessenen Signallagen für 106, 107 und 110 ($= \text{Et}_2\text{N-B}(\text{Cl})\text{-TMP}$). Die ^{13}C -NMR-Spektren erfüllen die Bedingungen für A, das somit die wahrscheinlichste Konformation repräsentiert. Eine zufällige Entartung der Lagen für C_1 und C_5 sowie C_2 und C_4 kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Im Gegensatz zu 106 und 107 weisen die TMP-Gruppen in 108

Tabelle 21: ^{11}B - und ^1H -NMR-Signallagen der Verbindungen 106, 107 und 110 (in ppm).

Bezeichnungsweise:



Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ (h ν /2 in Hz)	$\delta^1\text{H}$									
		2	3	4	6	7	8	9	10	11	
$\text{Et}_2\text{N-B(Br)-TMP}$ (106)	30.4 (192)	1.42 ^b			1.12	1.32	3.37 ^a (Quartetts)	3.45 ^a	0.97 ^a (Tripletts)	1.01 ^a	
$\text{Me}_2\text{N-B(Br)-TMP}$ (107)	30.3 (135)	1.37 ^b			1.08	1.35	2.88	2.91	-	-	
$\text{Et}_2\text{N-B(Cl)-TMP}$ (110)	31.0 (154)	1.38 ^b			1.11	1.31	3.32 ^a (Quartetts)	3.44 ^a	1.08 ^c (Tripletts)		

zu a): Mittelwert des Multipletts ($J_{\text{HH}}=7\text{Hz}$).

zu b): Ungefährer Mittelwert des Multipletts.

zu c): Die Tripletts liegen teilweise unter den Signalen der TMP-Methylgruppen.

Tabelle 22: ^{13}C -NMR-Signallagen der Verbindungen 106, 107 und 110. Bezeichnungsweise siehe Tabelle 21.

Verbindung	$\delta^{13}\text{C}$ ppm										
	1	5	2	4	3	6	7	8	9	10	11
$\text{Et}_2\text{N}-\text{B}(\text{Br})-\text{TMP}$ (<u>106</u>)	51.9		40.6		18.6	33.1	26.0	42.2	43.0	13.7	14.0
$\text{Me}_2\text{N}-\text{B}(\text{Br})-\text{TMP}$ (<u>107</u>)	51.9		40.7		18.4	32.6	25.5	40.2	40.9	-	-
$\text{Et}_2\text{N}-\text{B}(\text{Cl})-\text{TMP}$ (<u>110</u>)	51.5		40.3		18.5	32.9	26.8	42.5	40.6	13.7	14.0

und in 109 im ^1H - und ^{13}C -Spektrum keine Aufspaltung der $\text{N}-\overset{\text{I}}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen auf (siehe Tabelle 29 in Abschnitt 6.4.2). Dies spricht für freie Rotation um die BN-Bindung, die in keinem der betrachteten Fälle bis -60°C aufgehoben wird. Andererseits sind die ^{13}C -NMR-Signale der C_1 - und C_5 -Atome im Vergleich zu 106 und 107 um 4.3 bzw. 5.0 ppm zu tiefem Feld verschoben, was für einen vermehrten π -Elektronenabzug vom Stickstoff und damit für eine Stärkung der B-N- π -Bindung spricht. So gesehen, erscheint die Annahme einer freien Rotation um die BN-Bindung nicht sinnvoll und eine zufällige Entartung entsprechender Signale als gegeben. Eine völlige Klärung der Frage, ob freie Rotation in 108 und 109, Struktur A für 106, 107 und 110 oder zufällige Überlappung der ^{13}C -Signale von C_1 und C_5 sowie C_2 und C_4 vorliegt, ist also auch mittels ^{13}C -Resonanz nicht zu erreichen.

6.1.2 IR-Spektren der Verbindungen 106 und 107

Infolge der Größe der Moleküle kann man kaum eine vollständige Zuordnung der einzelnen IR-Banden zu den entsprechenden Normalschwingungen treffen. Eine teilweise Zuordnung ist jedoch auf der Grundlage der IR-Spektren von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BBr}$ und $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{BBr}$ möglich¹⁰⁶).

Die antisymmetrische Streckschwingung des BN_2 -Gerüsts liegt bei 1490 cm^{-1} für 106 und bei 1520 cm^{-1} für 107. Beide Banden zeigen eine ^{10}B -Isotopenschulter, die um jeweils 15 cm^{-1} höher liegt. Die entsprechenden symmetrischen BN_2 -Streckschwingungen werden bei 1300 cm^{-1} und 1278 cm^{-1} beobachtet. Die Banden im Spektrum von 106 bei 1092 , 1028 und 802 cm^{-1} , sowie die im Spektrum von 107 bei 1082 , 1026 und 805 cm^{-1} , können NC_2 -Streckschwingungen zugeordnet werden. Für $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BBr}$ und $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{BBr}$ werden von Davidson und Phillips¹⁰⁶) für ν_{BBr} die Werte 331 bzw. 361 cm^{-1} angegeben. In diesem Bereich findet man in den Spektren von 106 und 107 nur sehr schwache Banden, die bei der Umsetzung mit AlBr_3 erhalten bleiben. Es erscheint deshalb sinnvoller, die bei 552 und 548 cm^{-1} liegenden Absorptionen den B-Br-Schwingungen zuzuordnen.

Die beiden IR-Spektren sind in den Abbildungen 35a und 35c in Abschnitt 6.2.5 dargestellt.

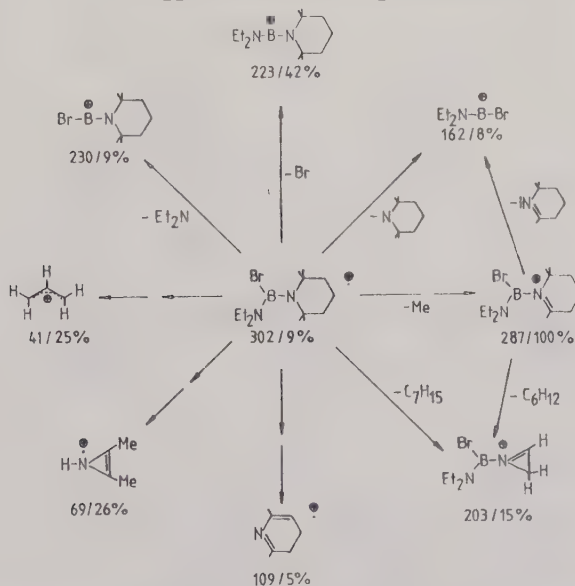
6.1.3 Massenspektroskopische Untersuchungen an Tetramethylpiperidinoboranen

Die Schemata (6.13) - (6.17) zeigen die wichtigsten Zerfallswege der Verbindungen 106 - 109, sowie von 2.2.6.6-Tetramethylpiperidin. Fragmentierungen, die durch metastabile Peaks gesichert sind, sind durch Doppelpfeil gekennzeichnet. Der intensivste Peak resultiert in allen Fällen durch Methylgruppenabspaltung aus dem Piperidinrest. Die Intensität dieses $(M-15)^+$ -Peaks wird stets als 100% angenommen. Es entsteht ein gut stabilisiertes Immoniumkation. Damit wird die enorme sterische Beanspruchung der vier Methylgruppen des Piperidins wesentlich gemildert. Bei 106 und 107 besteht der nächsthäufigste Zerfall in der Abspaltung eines Bromatoms aus dem Molekülion. Als Folge davon bilden sich die Ionen vom Typ $R_1-B-TMP^+$. Für $R_1 = NEt_2$ und $R_1 = NMe_2$ ist die Stabilität durch gute Delokalisierung der positiven Ladung und demzufolge auch die Intensität der zugehörigen Peaks wesentlich größer als für $R_1 = Ph$ oder $R_1 = Me$.

Im Falle von $R_1 = Ph$ weist das durch Br-Abstraktion aus dem Molekülion entstehende Kation nur eine Häufigkeit von 4% auf. Das heißt, daß in diesem Fall die Abspaltung des TMP-Radikals aus dem Molekülion unter Bildung des Ions $Ph-B^+-Br$ ($I = 28\%$) der zweithäufigste Weg ist. Das resonanzstabilisierte Ion $Ph-B^+-Br$ ist somit auch das relativ gesehen intensivste der Reihe R_1-B^+-Br . Die Abspaltung des Restes R_1 aus dem Molekülion zu $Br-B-TMP^+$ erfolgt nur sehr untergeordnet. Sie trifft, wie die folgende Tabelle zeigt, nur bei 106 in merklichem Umfang in Erscheinung.

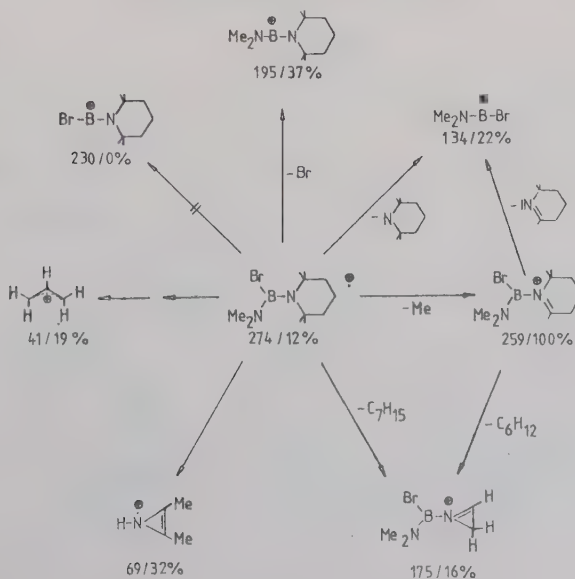
Schema (6.13): Zerfall von $\text{Et}_2\text{N-B}(\text{Br})\text{-TMP}$ (70eV-Spektrum):

$(m/e)_{\text{Br}} = 79$ und $(m/e)_{\text{B}} = 11$



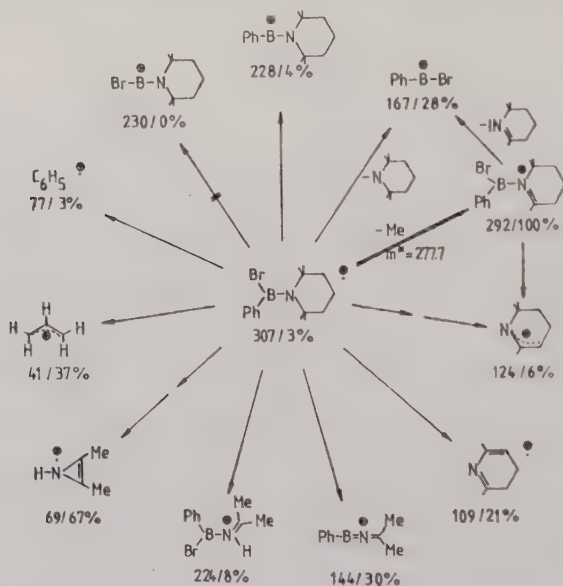
Schema (6.14): Zerfall von $\text{Me}_2\text{N-B}(\text{Br})\text{-TMP}$ (70eV-Spektrum):

$(m/e)_{\text{Br}} = 79$ und $(m/e)_{\text{B}} = 11$



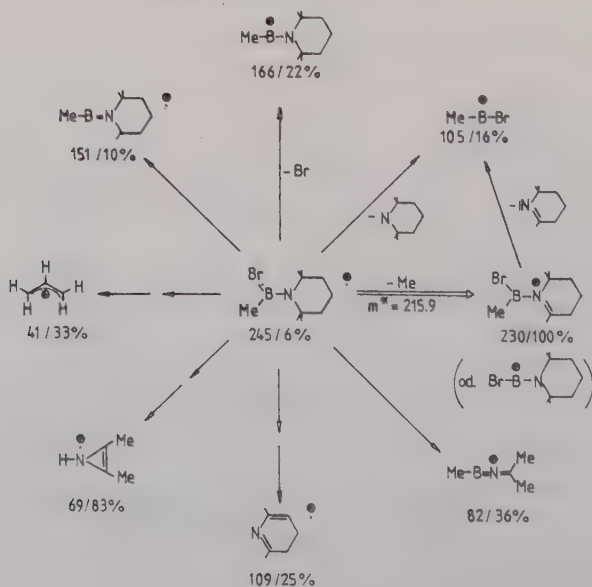
Schema (6.15): Zerfall von Ph-B(Br)-TMP (70eV-Spektrum):

$(m/e)_{Br} = 79$ und $(m/e)_B = 11$



Schema (6.16): Zerfall von Me-B(Br)-TMP (70eV-Spektrum):

$(m/e)_{Br} = 79$ und $(m/e)_B = 11$



Schema (6.17): Zerfall von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin
(70eV-Spektrum):

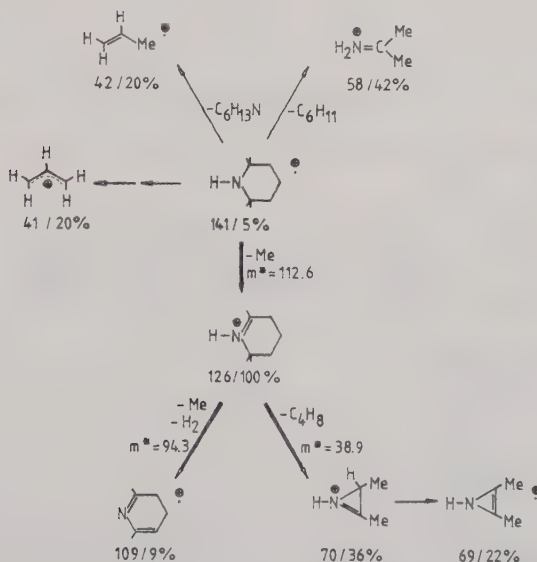


Tabelle 23: Relative Intensitäten der aus den Molekülonen $R_1\text{-B}(\text{Br})\text{-TMP}^+$ durch Fragmentierung entstehenden Kationen (in %) (70eV-Spektren).

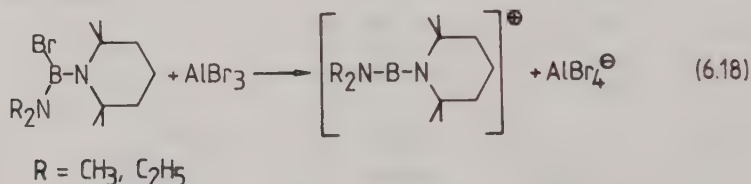
zu a) im Spektrum von $\text{Ph-B}(\text{Cl})\text{-TMP}$: 3%

zu b) identisch mit $(\text{M-15})^+$

R_1	M^+	$(\text{M-15})^+$	$R_1\text{-B-TMP}^+$	Br-B-R_1^+	Br-B-TMP^+
NEt_2	9	100	42	8	9
NMe_2	12	100	37	22	0
Ph	3	100	4 ^{a)}	28	0
CH_3	6	100	22	16	- ^{b)}
H-N	5	100			

6.2 Darstellung von Kationen des Typs $R_2N-B^+-NR_2$

Ausgehend von den Verbindungen $R_2N-B(Br)-TMP$ mit $R = C_2H_5$ (106) oder $R = CH_3$ (107) entstehen durch Umsetzung mit einem Äquivalent $AlBr_3$ in Methylenchlorid Bis(dialkylamino)bor-Kationen. Die Reaktionen laufen vollständig in diese Richtung ab, sodaß die resultierenden Salze in guten Ausbeuten isolierbar sind.



6.2.1 ^{27}Al -NMR-Spektren

Die Salzbildung wird besonders charakteristisch durch die ^{27}Al -NMR-Spektren belegt. Abbildung 33a zeigt das ^{27}Al -NMR-Signal von Al_2Br_6 . Es liegt bei 80.7 ppm mit einer Halbhöhenbreite von 650 Hz. Nach Reaktion mit dem Bromboran beobachtet man ebenfalls nur ein einziges ^{27}Al -NMR-Signal (vgl. Abb. 33b). Seine Lage hat sich im Vergleich zu Al_2Br_6 nicht verschoben. Drastisch verändert hat sich hingegen die Linienbreite. Sie beträgt nur noch 20 Hz. Entsprechende Literaturwerte für $AlBr_4^-$ sind 80 ppm und 35 Hz¹¹⁷⁾. Die hochsymmetrische Struktur des $AlBr_4^-$ -Ions bedingt die sehr geringe Linienbreite des zugehörigen Signals. Durch den Nachweis des alleinigen Vorliegens dieses Anions ist der ionische Aufbau der Verbindungen 111 und 112 bereits belegt.

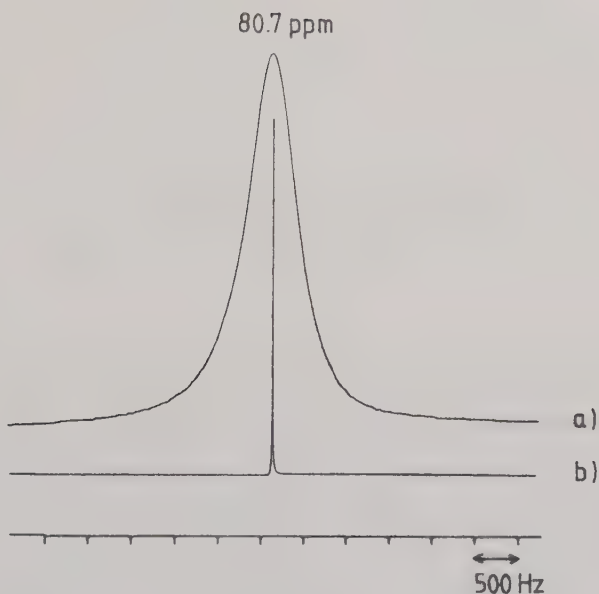
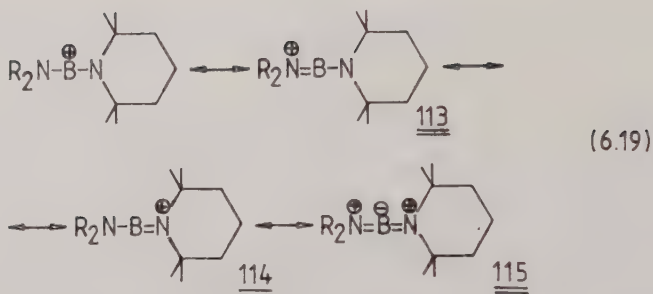


Abb. 33: ^{27}Al -NMR-Spektrum von a) Al_2Br_6 in CD_2Cl_2 ,
b) $\text{Et}_2\text{N-B-TMP}^+ \text{AlBr}_4^-$ in CD_2Cl_2 .

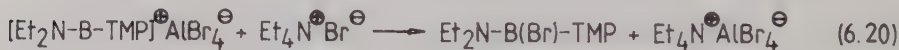
6.2.2 ^{11}B -NMR-Spektren

Die ^{11}B -NMR-Signale der Kationen in 111 und 112 sind im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen um 7.0 ppm bzw. 6.5 ppm zu tieferem Feld verschoben. Dieser im Vergleich zu Carbokationen relativ geringe Tieffeldshift läßt sich durch eine effektive elektronische Absättigung der Boratome durch die freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen erklären. Die Grenzstrukturen 113, 114 und 115 bringen diesen Tatbestand zum Ausdruck. Die vergleichsweise unsymmetrische elek-



tronische Umgebung der Boratome erlaubt eine rasche Quadrupolrelaxation und führt damit zu einer starken Verbreiterung der ^{11}B -NMR-Signale. Die Halbhöhenbreiten von 192 Hz in 106 und 135 Hz in 107 nehmen bis auf 420 Hz in 111 und 112 zu.

Gibt man zu einer Lösung von $\text{Et}_2\text{N}-\text{B}-\text{TMP}^+ \text{AlBr}_4^-$ in CH_2Cl_2 eine Lösung von $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ in CH_2Cl_2 , so nehmen die chemische Verschiebung und die Linienbreite des ^{11}B -NMR-Signals wieder die ursprünglichen Werte für $\text{Et}_2\text{N}-\text{B}(\text{Br})-\text{TMP}$ an (6.20).

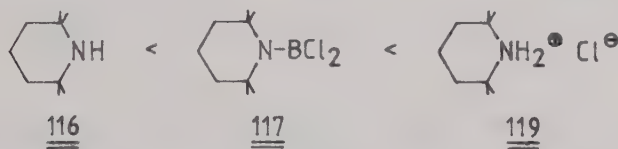


6.2.3 ^1H -NMR-Spektren

In Übereinstimmung mit der Ionenbildung nach (6.18) steht die Vereinfachung der Protonenresonanzspektren bei der Umsetzung von $\text{R}_2\text{N}-\text{B}(\text{Br})-\text{TMP}$ mit AlBr_3 . In 111 treten für die Ethylgruppe nur ein Quartett bei 3.46 ppm und ein Triplet bei 1.43 ppm auf. Ebenso erhält man für die Methylgruppen des Tetramethylpiperidinrestes ein einziges Singulett bei 1.53 ppm. Das ursprüngliche Multiplett der Ring- CH_2 -Proto-

nen fällt zu einem Singulett bei 1.73 ppm zusammen. In 112 führen die Methylgruppen des Dimethylaminosubstituenten zu einem einzigen Signal bei 3.19 ppm, diejenigen des Tetramethylpiperidinrestes zu einem Signal bei 1.52 ppm. Die Ring-Methylenprotonen absorbieren ebenso wie in 111 bei 1.73 ppm. Relativ zu den Ausgangsverbindungen 106 und 107 sind die Resonanzen aller Protonen der Kationen zu tieferem Feld verschoben.

Sowohl die Resonanzlagen der Methylen- als auch der Methylgruppen des Tetramethylpiperidinrestes erfahren in der Reihe 116 - 117 - 119 (siehe Tabelle 24) eine merkliche Tieffeldverschiebung. In der gleichen Reihenfolge nimmt die Beanspruchung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs zu:



Ein Zusammenhang dieser beiden Effekte ist deshalb zu vermuten.

Da die entsprechenden Signale von 111 und 112 in der Nähe des Piperidiniumsalzes liegen, muß eine starke Beanspruchung des freien Elektronenpaares der Piperidinogruppe durch das positive Boratom angenommen werden. Dies bestätigt die aus den ^{11}B -NMR-Spektren gezogenen Schlußfolgerungen.

Die Abbildung 34 zeigt eine Gegenüberstellung der ^1H -NMR-Spektren von $\text{Et}_2\text{N-B(Br)-TMP}$ und $\text{Et}_2\text{N-B-TMP}^+ \text{AlBr}_4^-$. Das Zusammenfallen von Linien, die wegen der gehinderten B-N-Ro-

tation in den Ausgangsverbindungen aufgespalten waren (siehe Abschn. 6.1.1), steht mit einer linearen Anordnung der N-B-N-Gruppierung in Einklang.

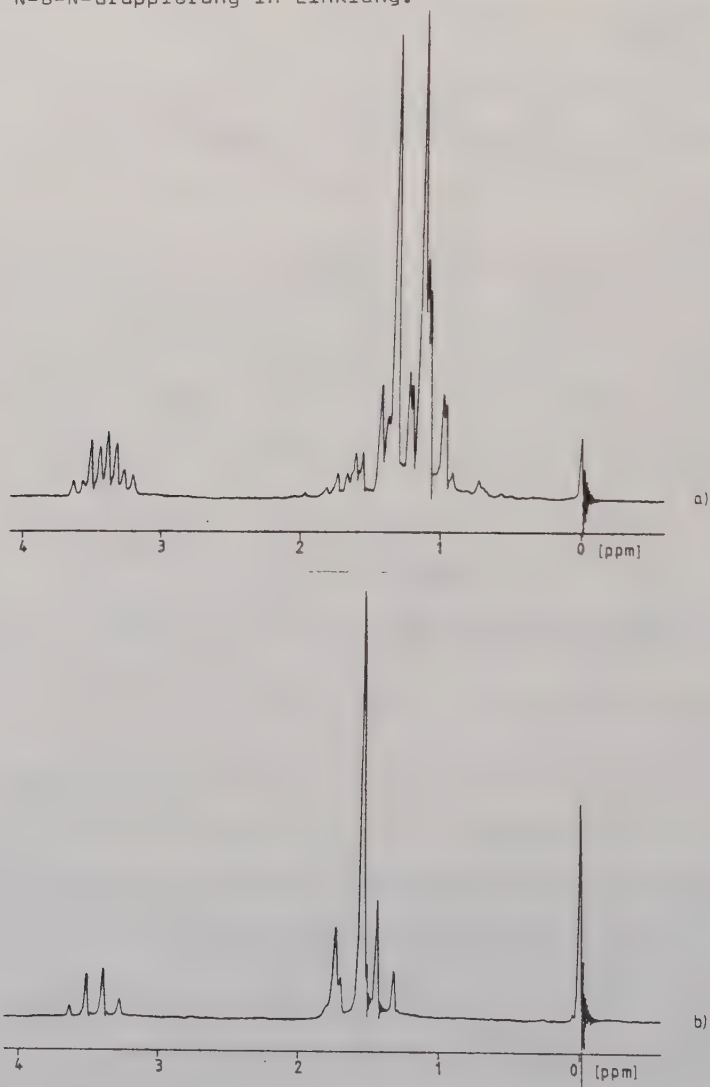
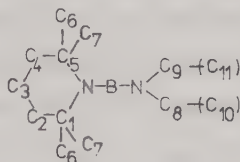


Abb. 34: ^1H -NMR-Spektren von a) $\text{Et}_2\text{N-B}(\text{Br})\text{-TMP}$ (106)
 b) $\text{Et}_2\text{N-B-TMP}^+ \text{AlBr}_4^-$ (111)

Tabelle 24: ^{11}B - und ^1H -NMR-spektroskopische Daten der Bor-Kationen 111 und 112, sowie einiger Vergleichssubstanzen (in ppm).

Bezeichnungsweise:



Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^1\text{H}$							
	(h1/2 in Hz)	2	3	4	6	7	8	9	10 11
$\text{Et}_2\text{N-B-TMP}^+$	37.6	1.73			1.53		3.46 ^{a)}		1.43 ^{a)}
AlBr_4^-	(420)						Quartett		Triplett
$\text{Me}_2\text{N-B-TMP}^+$	36.7	1.73			1.52		3.19		
AlBr_4^-	(420)								
$\text{TMPH}_2^+ \text{Cl}^-$	-	1.77			1.59		-		-
$\text{TMP-H} \cdot \text{BH}_3$	-21.8	1.60			1.33 1.37		-		-
TMP-BCl_2	33.2	1.53			1.40		-		-
TMP-H	-	1.37 ^{b)}			1.05		-		-

zu a): Mittelwert des Multipletts ($^3J_{\text{HH}}=7\text{Hz}$).

zu b): Ungefäher Mittelwert des Multipletts.

6.2.4 ^{13}C -NMR-Spektren

Die Tabelle 25 enthält die ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Verbindungen 111, 112, TMP-BCl_2 , Tetramethylpiperidin- BH_3 (118), Tetramethylpiperidiniumchlorid (119) und Tetramethylpiperidin.

Wie in den ^1H -Spektren geht auch hier die Aufspaltung der zu den Methyl- bzw. Ethylgruppen gehörenden Signale beim Übergang von den Boranen zu den Kationen verloren. Die Tieffeldverschiebung des zu C_1 bzw. C_5 gehörenden Signals in 111 und 112 ist dabei ebensogroß wie bei 118 und 119. Dies spricht wiederum für eine starke Beteiligung der Grenzstrukturen mit positivem Stickstoff aus (6.19) am Grundzustand der Kationen.

Das Signal der $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}$ -Gruppe in 112 liegt bei 39.5 ppm und damit um etwa 1 ppm bei höherem Feld als der Mittelwert der zugehörigen Signale in 107. Eine Erklärung hierfür wäre, daß die Dimethylaminogruppe in 107 bereits in gleichem Maße für die Absättigung des Bors herangezogen wird wie in 112, was letztlich wieder für Strukturvorschlag A (Abschnitt 6.1.1) spricht.

Tabelle 25: ^{13}C -NMR-Daten für 111, 112 und eine Reihe von Vergleichsverbindungen (in ppm). Zur Bezeichnungsweise siehe Tabelle 24.

Verbindung	1	5	2	4	3	6	7	8	9	10	11
$\text{Et}_2\text{N-B-TMP}^+$ AlBr_4^-	58.3		37.1		16.6		31.5	45.4			14.5
$\text{Me}_2\text{N-B-TMP}^+$ AlBr_4^-	58.1		37.0		16.7		31.1	39.5			-
$\text{TMPH}_2^+ \text{Cl}^-$	58.5		35.5		16.6		27.9	-			-
$\text{TMP-H}\cdot\text{BH}_3$	58.6		41.0		16.7	20.8	33.8	-			-
TMP-BCl_2	56.4		35.2		14.3		31.3	-			-
TMP-H	49.5		38.6		18.7		32.0	-			-

6.2.5 Infrarotspektren

Die Abbildungen 35 a) bis d) zeigen die IR-Spektren der Verbindungen 106, 107, 111 und 112. Beim Übergang von den Bisaminobromboranen zu den Borkationen ändern sich die IR-Absorptionen drastisch. In den Spektren von 106 und 107 ist der Bereich zwischen 1600 cm^{-1} und 2700 cm^{-1} bandenfrei. Bei 111 und 112 treten sehr intensive Banden bei 1835 cm^{-1} und 1850 cm^{-1} mit ^{10}B -Isotopenschultern bei 1872 cm^{-1} und 1865 cm^{-1} auf. Sie können den antisymmetrischen Streck-schwingungen eines linearen >N-B-N< -Gerüsts zugeordnet werden. In beiden Spektren findet man noch zwei Banden bei etwas höheren Wellenzahlen (1895 und 1915 cm^{-1} für 111 sowie 1908 und 1925 cm^{-1} für 112). Sie resultieren möglicherweise aus Fermiresonanzen. Da keine Ramanspektren der Verbindungen vorliegen, ist eine Zuordnung von $\nu_{\text{sym}}(\text{BN}_2)$ sehr schwierig. Die Banden bei 952 cm^{-1} bzw. 958 cm^{-1} rühren wahrscheinlich davon her. Die sehr intensiven Banden bei 400 cm^{-1} entsprechen $\nu_{\text{as}}(\text{AlBr}_4)$.

Die in Methylenchlorid gelösten Verbindungen 111 und 112 zeigen bei Kompensation der Lösungsmittelbanden die gleichen Spektren wie im festen Zustand. Daraus folgt, daß die Verbindungen im festen und gelösten Zustand die gleiche Struktur besitzen.

Die Tabelle 26 vergleicht die $\nu_{\text{as}}(\text{X=Y=Z})$ verschiedener Heterocumulensysteme. Die Bor-Kationen reihen sich gut ein.

Abbildung 35: IR-Spektren der Verbindungen

- | | |
|--|--|
| a) $\text{Et}_2\text{N-B(Br)-TMP}$ | c) $\text{Me}_2\text{N-B(Br)-TMP}$ |
| b) $\text{Et}_2\text{N-B-TMP}^+ \text{AlBr}_4^-$ | d) $\text{Me}_2\text{N-B-TMP}^+ \text{AlBr}_4^-$ |

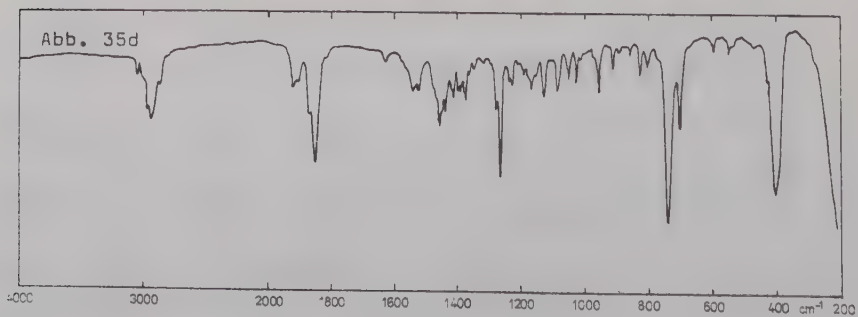
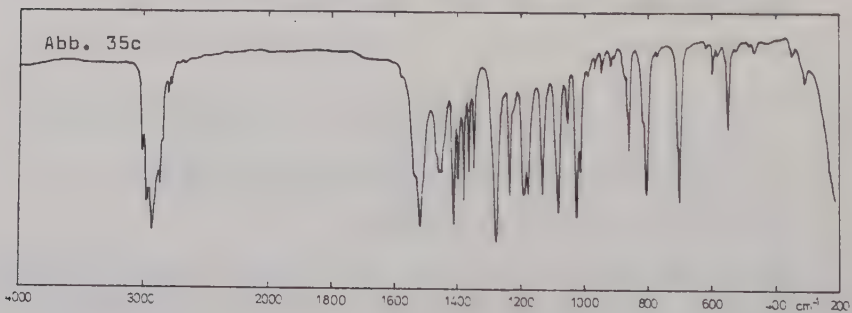
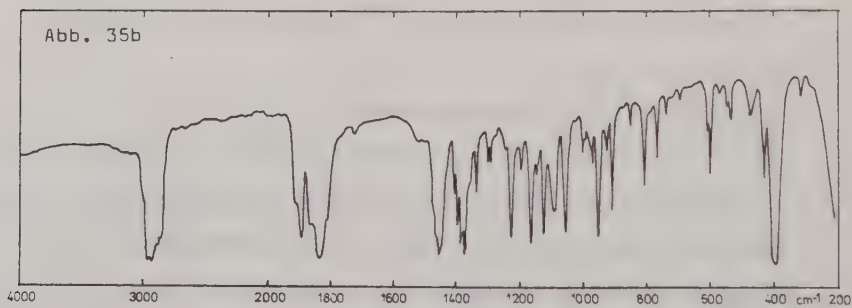
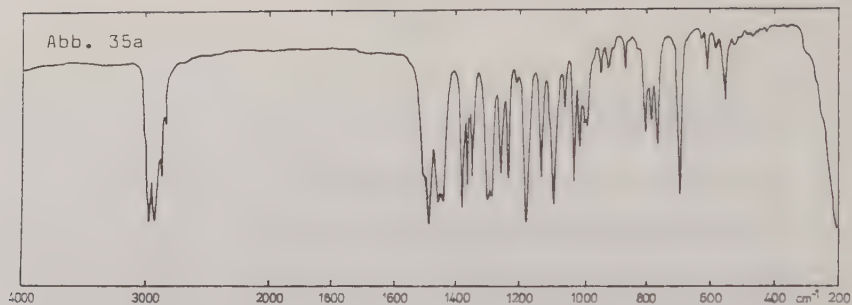


Tabelle 26: Bandenlagen antisymmetrischer Streckschwingungen in Heterocumulensystemen.

Verbindung	$\nu(X=Y=Z)$	Lit.
$RN=C=NR$	ca. 2140	108)
$Ph_2C=C=NMe$	1998	109)
$R_2C=C=CR_2$	ca. 1950	110)
$Ph_2C=N=CPh_2^+ MX_n^-$	ca. 1845	111, 125)
$R_2N-^{11}B-NMe_2^+$	1853	
$R_2N-^{11}B-NEt_2^+$	1835	
$Ph_2C=N-BPh_2$	1786	112)
$(Ph_2C=N)_2Be_n$	1732	113)

6.2.6 Leitfähigkeitsmessungen

Ionische Verbindungen zeigen selbst in relativ unpolaren Lösungsmitteln elektrische Leitfähigkeit. Aus diesem Grund wurde der elektrische Widerstand und damit die Leitfähigkeit von Lösungen der Verbindungen 111 und 112 in CH_2Cl_2 gemessen, um deren ionischen Charakter zu belegen. Nach Gleichung (6.21) läßt sich die spezifische Leitfähigkeit der Elektrolytlösung aus dem gemessenen Widerstand der Lösung (R) und der Zellkonstante (Elektrodenabstand durch

$$\kappa = \frac{1}{A} \cdot \frac{1}{R} \quad (6.21)$$

Elektrodenfläche) berechnen⁴⁴⁾. Die Zellkonstante wurde mittels einer KCl-Eichlösung mit bekannter spezifischer

Leitfähigkeit σ und der hierfür gemessenen absoluten Leitfähigkeit bestimmt. Die sogenannte Äquivalentleitfähigkeit einer n-normalen Lösung errechnet sich nach Gleichung (6.22).

$$\Lambda = \frac{1000}{n} \cdot \sigma \quad (6.22)$$

Es ergaben sich folgende Werte:

Zellkonstante $l/A = 3.16 \text{ cm}^{-1}$

Verbindung	n	$\sigma [\Omega^{-1}]$	σ	Λ
<u>111</u>	0.86	$0.85 \cdot 10^{-2}$	$2.69 \cdot 10^{-2}$	31.1
<u>112</u>	2.28	$1.40 \cdot 10^{-2}$	$4.42 \cdot 10^{-2}$	19.4

Obwohl in Methylenchlorid, einem Lösungsmittel mit einer relativ kleinen Dielektrizitätskonstante ($DK = 8.7$)¹¹⁴⁾ gemessen wurde, sind die Werte für Λ erstaunlich hoch. Zum Vergleich seien in Tabelle 27 einige Beispiele von isostrukturellen Systemen angeführt¹¹¹⁾. Hierfür wurden die Äquivalentleitfähigkeiten in Nitrobenzol ($DK = 34.8$)¹¹⁴⁾ bestimmt. Dieses Lösungsmittel wurde im vorliegenden Fall nicht verwendet, da Koordination des Bors durch die Sauerstofffunktionen der Nitrogruppe befürchtet werden mußte.

Tabelle 27: Äquivalentleitfähigkeiten von Aza-alleniumionen in Ph-NO_2 .

Verbindung	$\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{Ph}_2\text{C=N=CPh}_2^+ \text{BCl}_4^-$	26
$\text{Ph}_2\text{C=N=CPh}_2^+ \text{AlCl}_4^-$	24
$\text{Ph}_2\text{C=N=CPh}_2^+ \text{SbCl}_6^-$	27
$p\text{-Tolyl}_2\text{C=N=CPh}_2^+ \text{SbCl}_6^-$	22

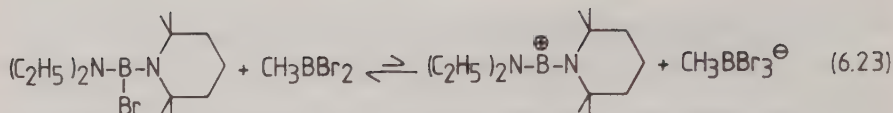
6.3 Umsetzungen von 106 und 107 mit anderen Lewissäuren

Läßt man $R_2N-B(Br)-TMP$ mit Lewissäuren reagieren, die entweder schwächer acid sind als $AlBr_3$ oder deren resultierenden Anionen weniger Stabilität aufweisen als die Ausgangsprodukte, so darf man drei Fälle erwarten:

- a) es findet keine Reaktion statt,
- b) es bildet sich ein Lewis-Säure-Base Addukt,
- c) es stellt sich ein chemisches Gleichgewicht zwischen Edukten und Produkten ein.

6.3.1 Reaktion von 106 mit CH_3BBr_2

Methyldibromboran ist eine schwächere Lewissäure als $AlBr_3$. Läßt man es mit 106 reagieren, so beobachtet man im ^{11}B -NMR-Spektrum, daß die Lage des Signals von 106 fast unverändert bleibt (um 0.7 ppm hochfeldverschoben). Das Signal von CH_3BBr_2 , 60.0 ppm, wandert jedoch um 2.5 ppm zu hohem Feld. Dies könnte durch eine schwache Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem Bromatom von 106 und dem Boratom des $MeBBr_2$ erklärt werden. Im ^1H -NMR-Spektrum tritt eine Koaleszenz der in 106 magnetisch nicht äquivalenten Ethylsignale und der Methylsignale des TMP-Restes, jedoch nur eine sehr schwache Tieffeldverschiebung auf. Dieses Zusammenfallen der ^1H -NMR-Signale läßt sich zwangslos unter der Annahme eines sich sehr rasch einstellenden dynamischen Gleichgewichts (6.23) erklären, das weit auf der linken Seite liegt:



6.3.2 Reaktion von 106 mit BBr_3

Das ^1H -NMR-Spektrum der 1:1 Umsetzung von 106 mit Tribromboran zeigt eine deutliche Tieffeldverschiebung aller Signale im Vergleich zur Ausgangsverbindung. Sie fällt wesentlich größer aus als bei der Reaktion mit H_3CBBr_2 .

($\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$: von 0.97 und 1.01 in 106 auf 1.28 ppm;

$\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$: von 3.37 und 3.45 in 106 auf 3.45 ppm;

$\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$: von 1.12 und 1.32 in 106 auf 1.38 ppm)

Man beobachtet ebenfalls wieder die Koaleszenz der Ethylgruppen untereinander sowie die der Methylgruppen des Tetramethylpiperidinrestes. Es liegt also auch hier ein Gleichgewicht zwischen 106 und dem Diethylamino-tetramethylpiperidino-borkation vor.



Das ^{11}B -NMR-Spektrum weist Signale bei 32.7 ppm $h1/2 = 400$ Hz und bei -0.8 ppm $h1/2 = 30$ Hz auf. Das breite Signal rührt vom Gleichgewicht 106 $\rightleftharpoons$ 111 her, das schmale von $\text{BBr}_3 + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{BBr}_4^-$. Aus den Werten der chemischen Verschiebungen von 39 ppm für BBr_3 und -24 ppm für BBr_4^- kann bei der beobachteten Signallage von -0.8 ppm das Verhältnis der Molenbrüche

$\frac{x_{\text{BBr}_4^-}}{x_{\text{BBr}_3}}$ bestimmt werden ¹¹⁶⁾.

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (6.24) läßt sich schreiben als

$$K = \frac{x_{\underline{111}} \cdot x_{\text{BBr}_4^-}}{x_{\underline{106}} \cdot x_{\text{BBr}_3}}$$

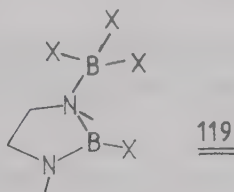
Mit $x_{\underline{111}} = x_{\text{BBr}_4^-}$ und $x_{\underline{106}} = x_{\text{BBr}_3}$ ergibt sich

$$K = \left(\frac{x_{\text{BBr}_4^-}}{x_{\text{BBr}_3}} \right)^2 = 2.96$$

Das Gleichgewicht liegt also auf der rechten Seite. BBr_3 begünstigt als stärkere Lewisäure im Gegensatz zu H_3CBBr_2 die Bildung des Kations $\underline{111}$.

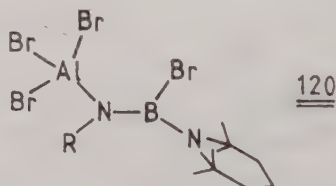
6.3.3 Umsetzung von $\underline{107}$ mit AlCl_3

Es ist denkbar, daß eine Lewisäure MX_n die Verbindungen $\underline{106}$ und $\underline{107}$, wie die vom Typ der Bis-amino-halogenborane, am Stickstoff angreift. So ist zum Beispiel das BX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) im Addukt $\underline{119}$ durch den Stickstoff des Diazaborolidingerüsts koordiniert, was durch Röntgenstrukturanalysen gesichert werden konnte³⁶⁾.



Die Struktur $\underline{120}$ für $\underline{111}$ und $\underline{112}$ ist zwar schon durch die

IR- und ^{27}Al -NMR-Spektroskopie, sowie durch die Leitfähigkeitsmessungen ausgeschlossen worden. Dennoch wurde zur weiteren Sicherung auf einem anderen Weg versucht, den ionischen Charakter von 111 und 112 zu belegen.



Wenn überhaupt möglich, sollte 120 bei der Reaktion von $\text{Me}_2\text{N}-\text{B}(\text{Br})-\text{TMP}$ (107) mit Lewisäuren auftreten, da der Stickstoff in der Dimethylaminogruppe sterisch weniger abgeschirmt ist als in der Diethylaminogruppe von 106. Aus diesem Grund wurde 107 mit Aluminiumchlorid umgesetzt. Wird ein zu 120 analoges Addukt gebildet, so darf nur ein Signal im ^{27}Al -NMR-Spektrum auftreten. Läuft die Reaktion jedoch nach Gleichung (6.25) ab, so bildet sich zuerst AlCl_3Br^- als Anion, das sich sehr rasch mit anderen möglichen Brom-chlor-aluminat-anionen $\text{AlCl}_n\text{Br}_{4-n}^-$ ins Gleichgewicht setzt¹¹⁷⁾. Abbildung 36 zeigt das Spektrum der Umsetzung nach Gleichung (6.25). Die chemischen Verschiebungen der fünf Signale entsprechen exakt den Literaturwerten für die fünf möglichen Anionen¹¹⁷⁾. Die Struktur 120 ist somit widerlegt.

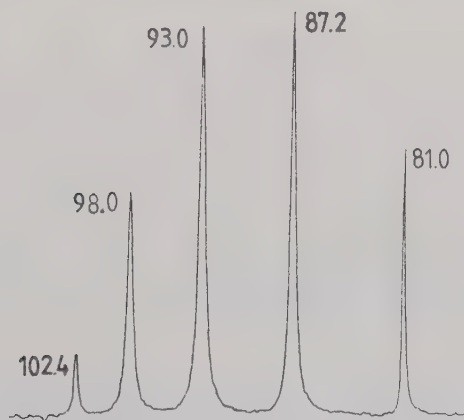
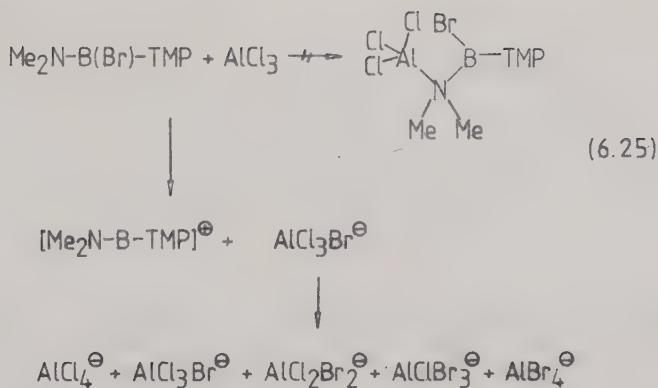


Abb. 36: ^{27}Al -NMR-Spektrum von 107 mit AlCl_3 .

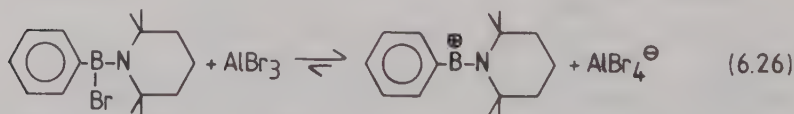
6.4 Darstellung von Monoaminobor-Kationen der Koordinations- zahl 2

Die bisher dargestellten Kationen waren vom Typ $\text{R}_2\text{N-B-NR}_2^+$. Sie erwiesen sich in Lösung und im festen Zustand als sehr beständig. Es erhebt sich dabei die Frage, ob für die elek-

tronische Stabilisierung solcher Ionen zwei Aminogruppen unbedingt erforderlich sind. Wenn nein, wie stark muß die mesomere Wechselwirkung des neuen Restes mit dem freien p-Orbital des Bors sein, damit das Halogen von der Ausgangsverbindung abgelöst werden kann.

6.4.1 Phenyl-tetramethylpiperidino-borkation (KZ 2)

Setzt man Ph-B(Br)-TMP (108) in CH_2Cl_2 mit der stöchiometrischen Menge Aluminiumbromid um, so kristallisiert nach längerem Stehen bei -78°C eine farblose Verbindung aus. Die Kristalle lassen sich bei tiefen Temperaturen isolieren, zersetzen sich jedoch bei Raumtemperatur innerhalb von Minuten. In Methylenchloridlösung lassen sich aber die NMR-spektroskopischen Daten registrieren. Hierbei beobachtet man nach ca. 15 Minuten die ersten Anzeichen einer Zersetzung.



Im ^{27}Al -NMR-Spektrum der 1:1-Umsetzung liegt eine Minute nach dem Aufwärmen der Lösung ein Signal bei 81.6 ppm vor. Es verschiebt sich in 20 Minuten nach 84.8 ppm. Die Halbhöhenbreite nimmt im gleichen Zeitraum von 122 Hz auf 376 Hz zu. Die chemische Verschiebung von 81.6 ppm und das im Vergleich zu AlBr_4^- ($h\ 1/2 = 20\ \text{Hz}$) relativ breite Signal deuten auf ein Gleichgewicht der Reaktion (6.26) hin, das

weit auf der rechten Seite liegt. Das ^1H -NMR-Spektrum des 1 : 1-Ansatzes ist mit demjenigen identisch, bei dem ein Überschuß an Aluminiumbromid eingesetzt wurde, sodaß als Anion $\text{Al}_n\text{Br}_{3n+1}^-$ mit $n = 2-3$ vorliegt. Das Methylsignal der Tetramethylpiperidinogruppe erfährt im Vergleich zu 108 eine Tieffeldverschiebung von 0.25 ppm (von 1.45 ppm auf 1.70 ppm). Das Signal der Methylenprotonen im TMP-Rest wandert von 1.78 ppm in 108 auf 1.88 ppm in 121. Zugleich wird das Zentrum der Signalgruppen der Phenylprotonen von 7.36 ppm in 108 nach 8.22 ppm verschoben.

Die kationische Natur von 121 schlägt sich sehr deutlich im ^{11}B -NMR-Spektrum nieder. Das ^{11}B -Signal von 108 liegt bei 40.4 ppm mit einer Halbhöhenbreite von 277 Hz. In 24 findet man eine chemische Verschiebung von 56.0 ppm. Die Halbhöhenbreite des Kations ist mit 800 Hz beträchtlich.

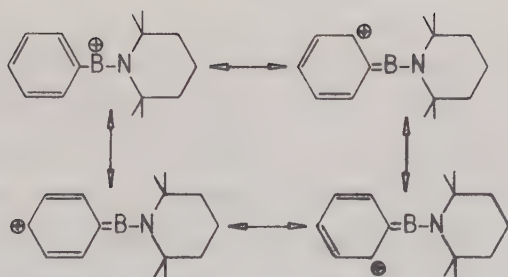
Dies ist wiederum eine Folge der, wegen der Molekülgröße und der starken Asymmetrie des Boratoms, raschen Quadrupolrelaxation der ^{11}B -Kerne. Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Tetramethylpiperidinrestes entspricht völlig dem der Kationen 111 und 112. Lediglich die direkt an den Stickstoff gebundenen C-Atome ($\text{C}_1 = \text{C}_5$) werden mit 60.6 ppm noch weiter tieffeldverschoben als in 111 bzw. 112.

Dies war auch zu erwarten, da in 121 die Piperidinogruppe noch stärker zur elektronischen Absättigung des Boratoms herangezogen werden sollte als beim Bisamino-bor-kation.

Tabelle 28: Vergleich der ^{13}C -NMR-Signallagen der Phenyl-C-
atome von 108 und 121 mit phenylsubstituierten
Carbokationen und deren Vorläufer.

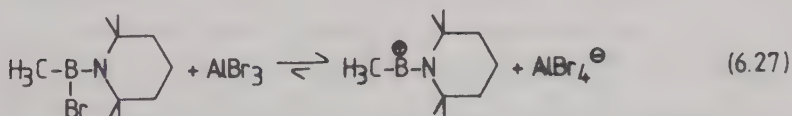
	C_{ortho}	C_{meta}	C_{para}
Ph-B(Br)-TMP	132.0	127.2	128.5
Ph-B-TMP ⁺ Al _n Br _{3n+1} ⁻	141.4	130.7	142.3
$\Delta(\delta^{13}\text{C})$	9.4	3.5	13.8
Ph-C(Cl)=S	132.7	130.5	132.4
Ph-C=S ⁺ SbF ₆ ⁻	143.3	131.8	145.3
$\Delta(\delta^{13}\text{C})$	10.6	1.3	12.9
Ph-C(Cl)=O	131.3	129.9	136.1
Ph-C=O ⁺	141.4	133.0	149.5
$\Delta(\delta^{13}\text{C})$	10.1	3.1	13.4

Die obenstehende Tabelle enthält einen Vergleich der Signallagen der o-, m-, und p- ^{13}C -Atome von 108 und 121, dem Thiobenzoylchlorid und dem Thiobenzoylkation¹¹⁸⁾, sowie dem Benzoylchlorid¹¹⁹⁾ und dem Benzoylkation¹²⁰⁾. Die sehr starke Tieffeldverschiebung der ortho und para-C-Atome kann, ebenso wie für Ph-C⁺=S geschehen¹¹⁸⁾, als Beleg für die Kationeneigenschaft angesehen werden. Sie ist nur erklärbar mit einer starken Delokalisierung der positiven Ladung über den Phenylrest. Die chinoiden Grenzstrukturen liefern somit einen großen Beitrag zur Stabilisierung des Borkations:



6.4.2 Methyl-tetramethylpiperidino-borkation (KZ 2)

Durch Umsetzung von 109 mit einem Äquivalent Aluminiumbromid in CH_2Cl_2 erhält man nach Gleichung (6.27) ein Bor-Kation, das nur durch eine Tetramethylpiperidinogruppe elektronisch abgesättigt ist. Ein p-Orbital des Bors bleibt ständig unbesetzt.



Das ^{27}Al -NMR-Signal liegt wie erwartet bei 81.1 ppm und ist mit einer Halbhöhenbreite von 48 Hz etwas breiter als das des freien AlBr_4^- -Ions. Im ^{11}B -NMR-Spektrum des 1:1-Ansatzes beobachtet man ein Signal bei 58 ppm ($h\ 1/2 = 550$ Hz). Durch weitere Zugabe von AlBr_3 läßt es sich noch bis 59.6 ppm verschieben. Daraus kann man schließen, daß das Kation noch schwach mit dem Anion AlBr_4^- koordiniert. (Die ^1H -NMR-Spektren von 122 $\cdot \text{AlBr}_4^-$ und $122 \cdot \text{Al}_n\text{Br}_{3n+1}^-$ ($n = 2-3$) unterscheiden sich nicht.) Das Reaktionsprodukt kristallisiert ebenso wie $[\text{Ph}-\text{B-TMP}^+][\text{AlBr}_4^-]$ bei -78°C aus CH_2Cl_2 langsam aus, zersetzt sich aber bei Raumtemperatur relativ rasch.

Das Signal der Methylgruppen des TMP-Restes verschiebt sich von 1.53 ppm in 109 auf 1.65 ppm in 122. Ebenso erfolgt die Resonanz der Methylenprotonen um 0.13 ppm bei tieferem Feld (Verschiebung von 1.60 nach 1.73 ppm). Besonders bemerkenswert ist die chemische Verschiebung des B-CH₃-Signals im Kation. Es liegt bei 2.08 ppm (in 109 bei 1.24 ppm)*.) Durch die große Acidität des Bors in 122 ist dies leicht erklärbar und stellt damit ein starkes Argument für das Vorliegen eines zweifach koordinierten Bor-Kations dar. Die starke π -Donorwirkung des Stickstoffs im TMP-Rest äußert sich wieder in der Tieffeldverschiebung des N-C(CH₃)₂-Signals im ¹³C-Spektrum (von 56.2 ppm in 109 nach 59.9 ppm in 122), wie Tabelle 29 zeigt.

Das ¹³C-NMR-Signal der B-CH₃-Gruppe liegt bei der Ausgangsverbindung 109 bei 18.3 ppm. Durch die Kationenbildung wird es nach 4.2 ppm verschoben. Eine ebensolche Hochfeldverschiebung eines an ein kationisches Zentrum gebundenen Kohlenstoffs beobachtet man beim Übergang von Acetylchlorid (CH₃-COCl)¹²²⁾ zum Acetylkation (CH₃-C⁺=O)^{123)**):}

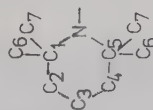
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{B-CH}_3}$		$\delta^{13}\text{C}_{\text{C-CH}_3}$ ppm
TMP-B(Br)-CH ₃	18.3	O=C(Cl)-CH ₃	33.6
TMP-B-CH ₃ ⁺	4.2	O≡C-CH ₃ ⁺	5.5

zu *): Von allen bisher bekannten CH₃-B<-Verbindungen liegt das Signal von CH₃BI₂ mit 1.6 ppm bei tiefstem Feld¹²¹⁾.

zu **): Theoretische Berechnungen zeigen eine Negativierung des Methylkohlenstoffs in H₂N-B-CH₃⁺ und O≡C-CH₃⁺¹²⁶⁾.

Tabelle 29: NMR-spektroskopische Daten der Kationen 121 und 122, sowie deren Ausgangsverbindungen (in ppm). Bezüglich der ^{13}C -Signale der Phenylreste siehe Tabelle 28.

Bezeichnungsweise:

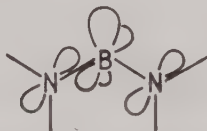


Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ ppm	$\delta^1\text{H}$ ppm						$\delta^{13}\text{C}$ ppm						
		2	3	4	6	7	8-CH ₃	1	5	2	4	3	6	7
TMP-B ⁺ -CH ₃	41.7 h1/2=110 Hz	1.60					1.53	1.24	56.2	35.6	14.4	32.0	18.3	
TMP-B ⁺ -CH ₃ AlBr ₃ n+1 n = 2-3	59.6 h1/2=550 Hz	1.73					1.64	2.08	59.9	36.4	16.3	30.2	4.2	
TMP-B ⁺ -Br Ph	40.4 h1/2=277 Hz	1.78					1.45	-	57.1	36.0	14.7	33.1	-	
TMP-B ⁺ -Ph AlBr ₃ n+1 n = 2-3	56.0 h1/2=800 Hz	1.88					1.70	-	60.6	36.8	16.5	31.6	-	

6.5 Theoretisch-chemische Betrachtungen zur Struktur und Stabilität von zweifach koordinierten Borkationen

Für bisaminosubstituierte Borkationen gibt es verschiedene prinzipiell denkbare Strukturen:

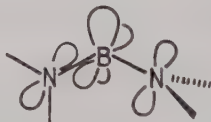
a) gewinkelt, mit koplanarer Einstellung der R_2N -Gruppierungen:



Typ I (C_{2v} -Symmetrie)

Hierbei wäre ein Orbital am Boratom mit annähernd sp^2 -Charakter unbesetzt. Eine gewisse Stabilisierung ließe sich durch Delokalisierung der π -Elektronen, analog einem Allyl-anion, erreichen.

b) gewinkelt, mit orthogonaler Einstellung der R_2N -Gruppierungen:



Typ II (C_s -Symmetrie)

In diesem System könnte das Boratom mit einem p-Orbital und einem sp^2 -Orbital mit den freien Elektronenpaaren der Aminogruppen konjugieren.

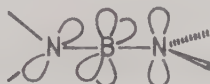
c) linear, mit koplanarer Einstellung der R_2N -Gruppen:



Typ III (D_{2h} -Symmetrie)

Das Boratom verfügt in diesem Strukturtyp über ein unbesetztes p-Orbital, das nicht mit den Aminogruppen wechselwirkt. Das zweite p-Orbital ist in ein π -System mit den beiden freien Elektronenpaaren der Stickstoffe einbezogen.

d) linear, mit orthogonaler Einstellung der R_2N -Gruppen:



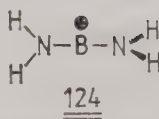
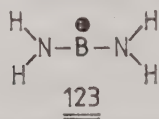
Typ IV (D_{2d} -Symmetrie)

In diesem Strukturtyp liegen wie bei Allenen zwei orthogonale π -Systeme vor. Die Absättigung der leeren Orbitale am Bor ist hier optimal möglich.

6.5.1 Konformationen der Kationen

Zur Berechnung der Gesamtenergie der Borkationen wurde ein ab initio-Verfahren (STO-3G) verwendet. Der Einfachheit halber wurde Wasserstoff als Substituent am Stickstoff gewählt. Die Bindungslängen und -winkel wurden optimiert, so daß die Gesamtenergie des berechneten Teilchens einen Minimalwert darstellt. Die Frage, ob Typ III oder Typ I günstiger ist, wurde durch eine solche Geometrieoptimierung entschieden. Für ein Borkation mit koplanaren H_2N -Gruppierungen fand sich ein Energieminimum nur bei einem N-B-N-Winkel von 180° . Die Gesamtenergie des Teilchens 123 ist um $76.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ größer als die des Teilchens 124, das durch zueinander orthogonale R_2N -Gruppen ausgezeichnet ist. Die berechneten absoluten Energiebeträge sind im experimentellen Teil tabella-

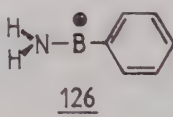
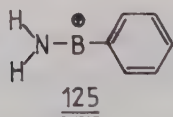
risch zusammengefaßt.



$$\Delta E = E_{\underline{124}} - E_{\underline{123}} = -76.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Nach dem semiempirischen MNDO-Verfahren errechnet sich ein etwas geringerer Energiebetrag von $-57.7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Die größere Stabilität von 124 steht im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen. Den Energieunterschied zwischen 123 und 124 kann man als berechnete Rotationsbarriere von 124 deuten.

Beim phenylsubstituierten Derivat kann die Ebene des Phenylrings entweder koplanar zur H_2N -Ebene (125) oder senkrecht dazu stehen (126). Auch hier erweist sich 126 (entspricht Typ IV) als energetisch günstiger.



$$\Delta E = E_{\underline{126}} - E_{\underline{125}} = -35.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (\text{nach MNDO: } -23.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})$$

Struktur 126 erlaubt eine Konjugation des Phenylrings mit einem unbesetzten p-Orbital am Boratom. Dies äußert sich in der höheren positiven Orbitalladung in den ortho- und para-Positionen des Phenylrings in 126 im Vergleich zu 125 wie Tabelle 30 zeigt. Qualitativ konnte dieser Effekt bereits anhand der ^{13}C -Spektren beobachtet werden.

Tabelle 30: π -, Gesamtladungen (q_π , q_t) und deren Differenzen in den Phenylgruppen von 125 und 126.

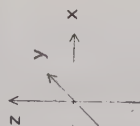
Position	q_π		Δq_π	q_t		Δq_t
	<u>126</u>	<u>125</u>		<u>126</u>	<u>125</u>	
ortho	0.108	0.067	0.041	-0.003	-0.017	0.014
meta	0.004	0.015	-0.011	-0.053	-0.047	-0.066
para	0.149	0.115	0.034	0.003	-0.011	0.014
ipso	-0.116	-0.126	0.010	-0.147	-0.143	-0.004

6.5.2 Ladungsdichten an den Boratomen

Die Tabelle 31 enthält die berechneten Elektronenpopulationen in den Orbitalen am Boratom der Kationen. Sie wurden mit den Konfigurationen berechnet, die sich als die energetisch günstigsten erwiesen haben (Typ IV).

Im Falle des bisaminosubstituierten Derivats (124) befinden sich in den $1s$ -, $2s$ - und $2p_x$ -Orbitalen im Mittel insgesamt 3.375 Elektronen (zur Wahl des Koordinatensystems siehe ebenfalls Tabelle 31). Das heißt, nachdem ein neutrales, isoliertes Boratom von fünf Elektronen umgeben ist, daß das Bor in 124 im σ -System ein Defizit von 1.625 Elektronen besitzt. Durch die beiden π -Rückbindungen ausgehend von den Stickstoffatomen versucht das System der σ -Polarisierung entgegenzuwirken. Diese gegenläufigen Effekte findet man immer in Aminoboransystemen¹⁴⁵⁾. So erhält das Boratom im vorliegenden Fall über die π -Bindungen 2.0.440 Elektronen

Tabelle 31: Berechnete Elektronenpopulationen an den Boratomen und Bindungslängen für unterschiedliche aminosubstituierte Borkationen.



Koordinatensystem:

Kation	d_{BN} (in pm)	$\sigma =$ $1s+2s+2p_x$	$\pi_1 =$ $2p_y$	$\pi_2 =$ $2p_z$	$\pi_1 + \pi_2$	$\sigma + \pi_1 + \pi_2$	Gesamtladung $5 - (\sigma + \pi_1 + \pi_2)$
$\begin{array}{c} H_2N-B-H \\ \\ \equiv \end{array}$	131.4	3.783	0.075 ^{a)}	0.449	0.524	4.307	0.693
$\begin{array}{c} H_2N-B-CH_3 \\ \\ \equiv \end{array}$	132.2	3.690	0.137 ^{b)}	0.448	0.585	4.275	0.725
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-N-B \\ \\ \equiv \end{array}$	132.7	3.641	0.310	0.410	0.720	4.362	0.638
$\begin{array}{c} H_2N-B-NH_2 \\ \\ \equiv \end{array}$	132.6	3.375	0.440	0.440	0.880	4.255	0.745

zu a) resultierend aus der Überlappung mit N-H- σ -Bindungen.

zu b) resultierend aus der Überlappung mit N-H- und vor allem C-H- σ -Bindungen.

zurück. Aus der Gesamtelektronendichte von $3.375 + 2 \cdot 0.440 = 4.225$ und der fünfmal positiven Kernladung errechnet sich eine Gesamtladung von $+0.745$.

In zahlreichen Arbeiten konnte gezeigt werden, daß in erster Linie die Elektronendichte im freien p-Orbital des Boratoms und die Zahl der dem Bor benachbarten freien Elektronenpaare für die ^{11}B -chemische Verschiebung verantwortlich sind (Lit.: 50, 68, 129, 140 und 143). Je höher die π -Elektronendichte am Boratom, desto stärker ist die Abschirmung des Bors.

Die gleichen Effekte beobachtet man nun auch in den Bor-kationen. In der Reihe $\underline{\underline{127}} < \underline{\underline{126}} < \underline{\underline{124}}$ nimmt die Elektronenpopulation in π_1 und π_2 und damit die Stärke der Rückbindung zu. Die Hochfeldverschiebung der ^{11}B -NMR-Signale in der Reihe $\text{H}_3\text{C-B-TMP}^+ - \text{Ph-B-TMP}^+ - \text{R}_2\text{N-B-TMP}^+$ geht dazu parallel. Somit bestätigen die theoretischen Berechnungen die aus IR- und NMR-Messungen resultierenden Vorstellungen über die Bindungsverhältnisse in diesen Ionen.

6.5.3 Stabilisierungsenergien

Ein weiteres interessantes Problem stellt die Stabilisierung der Kationen vom Typ N-B-R^+ in Abhängigkeit vom Substituenten R dar. Mit Hilfe sogenannter isodesmischer Reaktionen¹³⁹⁾ wurde diese Frage untersucht. Das Vorgehen bei der Berechnung der zusätzlichen Stabilisierungsenergie beim Übergang von $\text{H}_2\text{N-B-H}^+$ zu $\text{H}_2\text{N-B-CH}_3^+$ soll den Rechenmodus erläutern:

Die Gesamtenergien von Methan und Ethan werden berechnet.

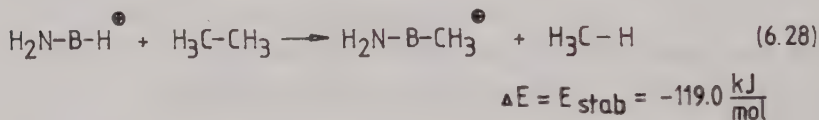
Die Differenz $E_{\text{CH}_4} - E_{\text{H}_3\text{C-CH}_3}$ stellt den Bezugswert dar.

Die Gesamtenergie von $\text{H}_2\text{N-B-H}^+$ sei $E_{-\text{H}}$, die von $\text{H}_2\text{N-B-CH}_3^+$

sei E_{-CH_3} . Die Differenz $E_{-H} - E_{-CH_3}$ ist der absolute Energieunterschied, der jedoch in erster Linie aus der Einführung zusätzlicher Atome im Vergleich zum Ausgangssystem H_2N-B-H^+ resultiert. Für die Stabilisierungsenergie entscheidend ist deshalb nur die Differenz der Energieunterschiede, die sich nach folgender Gleichung ergibt:

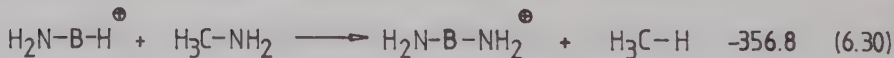
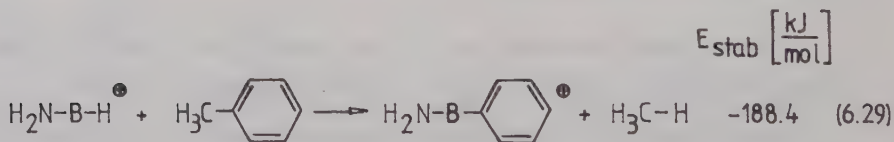
$$E_{stab} = (E_{CH_4} - E_{H_3C-CH_3}) - (E_{-H} - E_{-CH_3})$$

Die Gleichung, der auf diese Weise formal durchgeführten Reaktion, lautet:



Somit ist E_{stab} der relative Energiegewinn beim Übergang von H_2N-B-H^+ nach $H_2N-B-CH_3^+$.

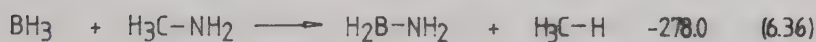
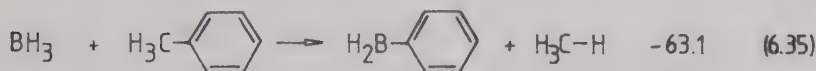
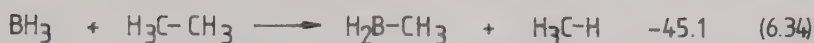
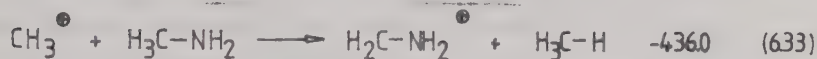
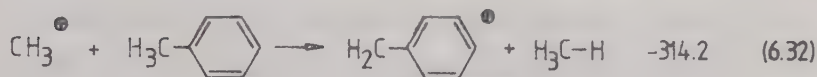
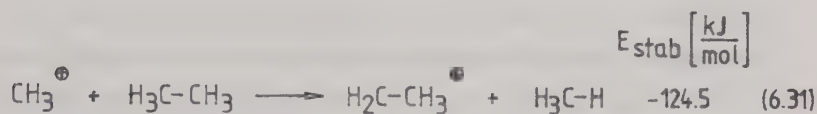
Der Einfluß der Substituenten R wurde auf die gleiche Weise auch für $R = C_6H_5$ und NH_2 berechnet. Die zugehörigen isodesmischen Reaktionen sind nachstehend aufgeführt:



Im Fall von Gleichung (6.30) wurde die Gesamtenergie des Methylamins bereits mit planarem Stickstoff berechnet.

Somit brauchen Umhybridisierungsenergien nicht mit berücksichtigt werden.

Um Vergleichsdaten zu erhalten, wurden die Stabilisierungsenergien von Carbokationen (Gleichungen (6.31) bis (6.33)) und von Boranderivaten (Gleichungen (6.34) bis (6.36)) berechnet. Die Gesamtenergien und deren Differenzen, die man zur Berechnung von E_{stab} benötigt, sind in den Tabellen 50 bis 53 im experimentellen Teil aufgeführt.



Man beobachtet für alle drei Elektronenmangelsysteme ein Anwachsen der Stabilisierungsenergie in der Reihe $\text{H} < \text{CH}_3 < \text{C}_6\text{H}_5 < \text{NH}_2$. Der Grund dafür liegt in erster Linie in der steigenden π -Donorfähigkeit des Substituenten R in dieser Reihe.

Betrachtet man die Effekte eines bestimmten Substituenten auf die drei Elektronenmangelsysteme, so fällt auf, daß sie bei den Carbokationen am größten und bei den Boranen am kleinsten sind. Die Borkationen liegen dazwischen.

Verantwortlich für diese Abstufung ist der elektropositivere Charakter des Boratoms im Vergleich zum Kohlenstoff. Das Bor ist also eher dazu bereit, eine positive Ladung zu übernehmen, als sein rechter Nachbar im Periodensystem. Da bereits viele Carbokationen bekannt sind, müßten deshalb auch viele Borkationen darstellbar sein. Die Reaktionsbedingungen müssen sich, wegen der unterschiedlichen Reaktivitäten der beiden Substanzklassen, zwangsläufig unterscheiden. Die Berechnungen beziehen sich demgegenüber selbstverständlich nur auf isolierte Moleküle ohne jegliche intermolekulare Wechselwirkungen. Ebenso vernachlässigt ist natürlich die in kondensierter Phase immer vorhandene stabilisierende Wechselbeziehung zwischen Kation und Anion.

5.5 Röntgenstrukturanalyse der Verbindung $\text{Me}_2\text{N-B-TMP}^+ \text{AlBr}_4^-$ (112)

Um Informationen über die Geometrie von zweifach koordinierten Bor-Kationen zu erhalten, wurde die Kristall- und Molekülstruktur röntgenographisch bestimmt. Da sich die Kristalle bei Raumtemperatur langsam zersetzten, wurde die Datensammlung bei etwa -40°C durchgeführt (für Details siehe Experimenteller Teil, Abschnitt 7.6). Die starken Absorptionseffekte der vielen Bromatome, die auch durch eine entsprechende Korrektur nicht ganz ausgemittelt werden konnten, führten zu einer mit vergleichsweise großen Standardabweichungen behafteten Struktur.

Abbildung 37 zeigt zwei ORTEP-Plots des Kations, Abbildung 38 eine Projektion der monoklinen Elementarzelle auf die ac -Ebene. Der minimale Abstand zwischen einem Bor- und einem Bromatom beträgt 412 pm. Jegliche koordinative Wechselwirkung zwischen Kation und Anion ist somit ausgeschlossen. Der N-B-N-Winkel beträgt $176(3)^\circ$. Die beiden Aminogruppen bilden einen Diederwinkel von 88° . Der wesentliche Teil des Kations ist somit nicht nur isoelektronisch, sondern auch isostrukturell mit dem Berylliumamid $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-Be-N}(\text{SiMe}_3)_2$ und allgemein mit Allenen.

Die Winkelsummen an den beiden Stickstoffatomen betragen 360° . Sie können demzufolge als sp^2 -hybridisiert angesehen werden. Die beiden BN-Bindungen sind unterschiedlich lang. Dies war auch zu erwarten, da sie zu verschiedenen Dialkylaminogruppen gehören. Den einzelnen Werten der BN-Bindungslängen sollte wegen der großen Standardabweichungen kein

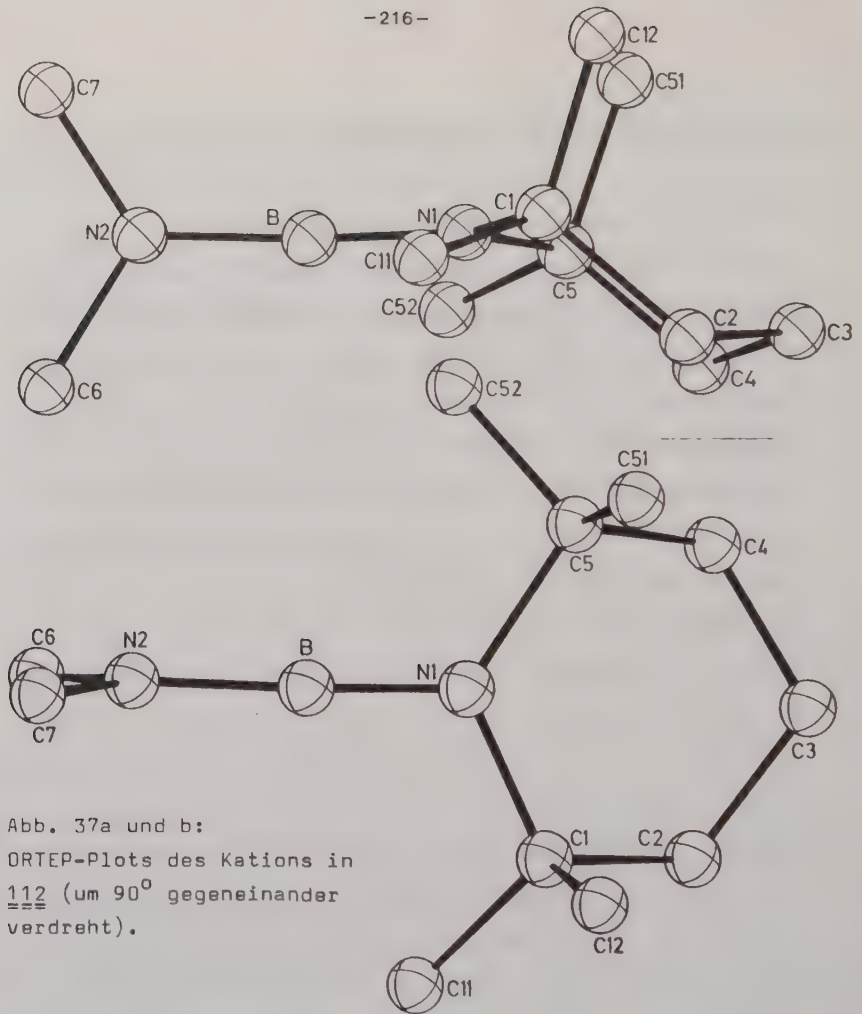
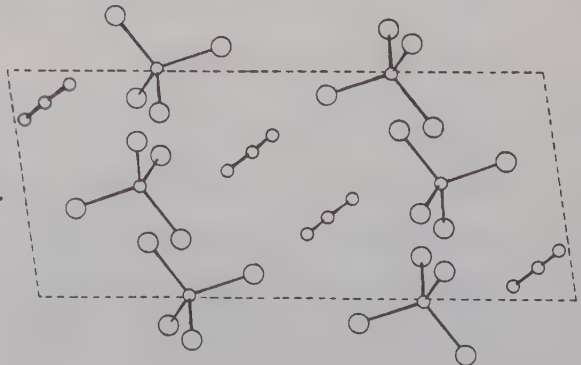


Abb. 37a und b:
ORTEP-Plots des Kations in
112 (um 90° gegeneinander
verdreh).

Abb. 38:
Projektion der Ele-
mentarzelle auf die
a-c-Ebene. Von den
Kationen ist nur das
N-B-N -Gerüst gezeich-
net.



allzugroßes Gewicht beigemessen werden. Der Mittelwert aus beiden beträgt 136 pm (siehe Tabelle 32). Dies entspricht einem sehr kurzen BN-Abstand und unterstützt die Beschreibung des Kations mit den Grenzstrukturen 113, 114 und 115. Als Vergleich dient am besten die Länge der BN-Bindung im (Diphenylmethylenimino)-dimesitylboran¹²⁸⁾ von 138(2) pm. Hierbei liegen in Umkehrung zum Kation 112 ein sp^2 -hybridisiertes Bor und ein sp -hybridisierter Stickstoff vor.

Die Molekülstruktur von 112 belegt die Richtigkeit der aus spektroskopischen Daten gefolgerten strukturellen Eigenschaften der Bor-Kationen. Sie stellt die erste Struktur mit einem zweifach koordinierten Boratom dar.

Tabelle 32: Bindungslängen in 112 (in pm).

B-N1	130(4)	C2-C3	153(4)	N2-C6	150(3)
B-N2	142(4)	C3-C4	152(4)	N2-C7	145(3)
N1-C1	150(3)	C4-C5	152(4)	Al-Br1	230.3(9)
C1-C11	154(4)	C5-C51	153(4)	Al-Br2	226.3(9)
C1-C12	155(4)	C5-C52	155(4)	Al-Br3	228.9(9)
C1-C2	157(4)	C5-N1	152(3)	Al-Br4	230.3(9)

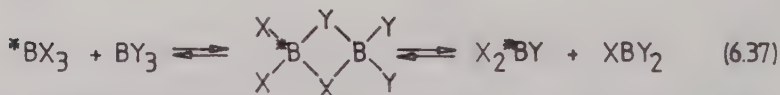
Tabelle 33: Bindungswinkel in 112 ($^{\circ}$).

N1-B-N2	176(3)	C6-N2-C7	115(2)
B-N1-C5	123(2)	N1-C1-C11	108(2)
B-N1-C1	115(2)	N1-C1-C12	109(2)
C1-N1-C5	121(2)	N1-C1-C2	108(2)
B-N2-C6	121(2)	C11-C1-C12	109(2)
B-N2-C7	124(2)	C11-C1-C2	108(2)

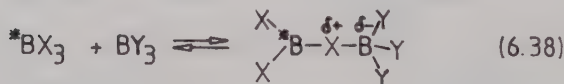
C4-C5-N1	110(2)	C52-C5-N1	106(2)
C12-C1-C2	113(2)	C4-C5-C51	112(2)
C1-C2-C3	112(2)	C4-C5-C52	110(2)
C2-C3-C4	111(2)	C51-C5-N1	110(2)
C3-C4-C5	112(2)	C51-C5-C52	108(2)
Br1-Al-Br2	110.4(4)	Br2-Al-Br3	111.7(4)
Br1-Al-Br3	109.3(4)	Br2-Al-Br4	107.5(4)
Br1-Al-Br4	107.9(4)	Br3-Al-Br4	110.1(4)

6.7 Ausblick

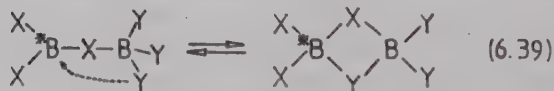
Der Substituentenaustausch zwischen zwei Boranen BX_3 und BY_3 wird in der Regel mit der Annahme einer Vierzentren-zwischenstufe erklärt. Dabei wird vorausgesetzt, daß alle Bindungen im Vierring in etwa gleiche Stärke aufweisen.



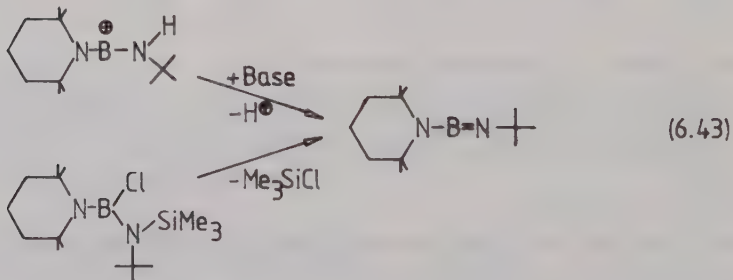
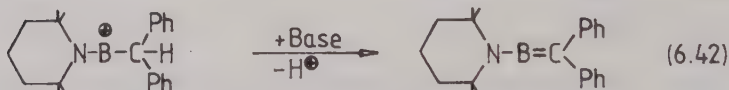
Wie bereits in (1.26) formuliert, wird die Reaktion durch die Addition eines Substituenten X der BX_3 -Komponente am zweiten Boratom eingeleitet:



Die Ausbildung der Vierzentrenzwischenstufe erfordert nun einen nukleophilen Angriff eines Y am anderen Boratom:



Nachdem sich nun Kationen mit zwei Liganden am Bor als relativ stabil erwiesen haben, stellt sich auch die Frage nach der Isolierbarkeit von neutralen, zweifachkoordinierten Borverbindungen $R-B=X$ mit $X = O, S, N-R', P-R'$ und CR'_2 . Da Monomere dieses Typs, soweit bekannt, oligo- bzw. polymerisieren, müssen diese Reaktionen unterdrückt werden. Die Berücksichtigung der für Kationen postulierten Kriterien (siehe S.172) könnten auch hierfür erfolgversprechend sein. Beispiele denkbarer Synthesewege seien im folgenden aufgezeigt:



7. Experimenteller Teil

Arbeitstechnik und Analytik

Die verwendeten Chemikalien waren in der Regel oxidations- und hydrolyseempfindlich. Deshalb wurden alle Versuche unter Schutzgas (N_2 oder Argon) in Schlenkgefäßen durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und entgast. Für kernresonanzspektroskopische Untersuchungen standen die Geräte Varian EM-360 (für ^1H), Varian A-60 (^1H), Varian FT 80 (^{11}B , ^{13}C) und vor allem für zeitabhängige Messungen ein Bruker WP 200 (^{11}B , ^1H , ^{13}C , ^{27}Al) zur Verfügung. Als Standards dienten internes TMS (^{13}C , ^1H), externes $BF_3 \cdot OEt_2$ (^{11}B) und externe wässrige $AlCl_3$ -Lösung (^{27}Al). Chemische Verschiebungen werden in ppm angegeben. Solche zu tiefem Feld im Vergleich zum Standard erhalten positive Vorzeichen.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer 325-IR-Spektrometer. Flüssigkeiten wurden als Kapillarfilm und Feststoffe als KBr-Preßling oder in Nujol- bzw. Hostaflon-Suspension aufgenommen. Massenspektren wurden mit einem Atlas CH7 Gerät von Varian registriert. Flüssige Proben wurden eingespritzt, Feststoffe mittels eines Glasröhrchens direkt vor die Ionenquelle gebracht. Die Leitfähigkeitsuntersuchungen wurden mit dem Leitfähigkeitsmesser LBR (Fa. Bachhofer) durchgeführt.

Die C,H und N-Analysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Anorganischen Instituts, die Schwefel-Analysen im Organischen Institut bestimmt. Die Br-Analysen (als $AgBr$) wurden mittels eines automatischen Titrators (Titrigraph) durchgeführt. Die Schmelzpunkte der Substanzen sind unkorrigiert angegeben. Sie wurden in einem abgeschmolzenen Kapillarröhrchen bestimmt.

Ausgangsverbindungen:

Neben den in der Chemikalienausgabe des Anorg. chem. Instituts erhältlichen Substanzen standen als Handelspräparate zur Verfügung:

BCl_3 , BBr_3 (Elektroschmelzwerk Kempten); Me_2NH , NMe_3 (BASF, Ludwigshafen); LiBu (Metallgesellschaft); AlCl_3 , $\text{H}_2\text{N}(\text{CO}_2)_2\text{Cl}$ (Merck); 1,5-Cyclooctadien, C_6D_6 , CD_2Cl_2 (Fluka); $^i\text{B}(\text{OH})_3$ (Oak Ridge National Laboratories, USA).

Für die Überlassung folgender Substanzen sei den Spendern im Arbeitskreis herzlich gedankt:

$(\text{MeB})_2(\text{NMe})_3$, $(\text{MeB})_2\text{S}(\text{NMe})_2$, $\text{PhB}(\text{NMe})_2\text{CS}_2$, $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ (R. Kurländer); $(\text{CH}_2\text{S})_2\text{BBr}$, $(\text{CH}_2\text{S})_2\text{BNet}_2$ (Dr. R. Goetze); BMe_3 (Dr. C. Nolte); 9-BBN, $\text{B}(\text{SMe})_3$ (Dr. W. Biffar); Bis(tetramethylen)di-boran, $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{B}$, BEt_3 , SnMe_4 , PhBI_2 , PhBBr_2 , PhBCl_2 (Dr. B. Wrackmeyer); GaCl_3 (K. Anton); $(\text{CH}_2\text{S})_2\text{BCl}$, $\text{N}(\text{BCl}_2)_3$, $\text{N}(\text{B} \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array})_3$, $\text{N}(\text{B} \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array})_3$, $\text{N}(\text{B} \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array})_3$ (Dr. W. Storch).

Nach Literaturvorschriften wurden erhalten:

Trimethyldiazaborolidin¹³⁰), MeBBr_2 ¹³¹), MeBI_2 ¹³²), Me_2BI ¹³²), $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ ¹³⁴), $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$ ¹³⁵), $(\text{MeB})_2(\text{NMe})\text{S}_2$ ³⁰), Et_2NBBr_2 ¹³⁶), $^i\text{BBr}_3$ ¹³⁷), $(\text{MeB})_2\text{S}_3$ ⁵⁶), $(\text{BrB})_2\text{S}_3$ ⁵⁶), $(\text{Me}_2\text{NB})_2\text{S}_3$ ⁴⁰), $(\text{EtSB})_2\text{S}_3$ ⁴⁰), $(\text{Me}^i\text{B})_2\text{S}_3$ ¹³⁸), $(\text{Br}^i\text{B})_2\text{S}_3$ ¹³⁸), $(\text{Me}_2\text{N}^i\text{B})_2\text{S}_3$ ¹³⁸), $(\text{EtS}^i\text{B})_2\text{S}_3$ ¹³⁸).

NMR-Versuche:

Da sehr viele Versuche im NMR-Maßstab angesetzt werden mußten, soll hier die Arbeitstechnik vorab beschrieben werden, um bei den einzelnen Umsetzungen nur noch auf eventuell vorgenommenen Modifikationen eingehen zu müssen.

Ein im Hochvakuum ausgeheiztes und mit trockenem Stickstoff gefülltes NMR-Röhrchen (Durchmesser: 5 mm) wird auf der Analysenwaage gewogen (± 0.1 mg). Dann wird die erste Substanz unter Stickstoff oder Argon in das Röhrchen pipettiert oder im Falle von Festsubstanzen mit dem Röhrchen aufgenommen (etwa 100 mg). Nach erneuter Wägung wird soviel Lösungsmittel

zugegeben, daß eine eventuell notwendige Messung eines ersten NMR-Spektrums möglich ist. Nach der dritten Wägung wird mit einem Methanol/Trockeneisbad gekühlt. In diesem Zustand wird mit der berechneten Menge der zweiten Substanz überschichtet.

Kurz vor Beginn der Messung wird der Röhrcheninhalt aufgetaut und gut durchmischt. Der Mischvorgang ist in der Regel in einem Zeitraum von etwa 15 bis 30 Sekunden abgeschlossen. Da das erste Spektrum erst nach etwa 3 Minuten aufgezeichnet wird, dürfte der Mischvorgang selbst auf relativ langsame Reaktionen keinen wesentlichen Einfluß ausüben. Nach Abschluß der Messungen bei schnellen Reaktionen (nach etwa 15 Minuten) oder bei langsameren Umsetzungen nach einer größeren Pause zwischen zwei Messungen wird das Bruttogewicht des Röhrchens bestimmt, sodaß die Masse aller eingesetzten Reaktionspartner, einschließlich des Lösungsmittels, bekannt ist.

Bei relativ rasch ablaufenden Reaktionen wurden die Spektren automatisch registriert und auf Diskette abgespeichert. Die Aufnahme eines Spektrums beanspruchte in der Regel etwa 15 Sekunden Zeit, sodaß alle Zeitangaben mit dieser Unsicherheit behaftet sind.

Weitere Ausgangsverbindungen:

1) Diisopropylamino-trimethylsilan

In einem 500 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wurden zu 187.5 ml einer 1.6 molaren Lösung von $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (300 mmol) in Hexan bei 0°C 30.4 g (300 mmol) Diisopropylamin getropft. Nach beendeter Zugabe wurde innerhalb von 20 Minuten auf 40°C erwärmt. Die dunkelbraune, zähe Lösung wurde 45 Minuten unter Rückfluß gekocht bis die Gasentwicklung beendet war. Nun wurden bei 60°C 32.6 g (300 mmol) Trimethylchlorsilan in 20 ml Hexan zugetropft, wobei LiCl ausfiel. Die rotbraune Lösung mit dem farblosen Niederschlag wurde über Nacht gekocht. Nun wurde nach dem Abkühlen der Niederschlag abgefrittet, Hexan bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand fraktioniert destilliert. Das Produkt siedete als farblose Flüssigkeit bei $57^\circ\text{C}/22$ Torr; Ausbeute 22 g (42%). Das Protonenspektrum zeigte Signalgruppen bei $\delta=0.1$ ppm (9, Singulett, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), $\delta=0.55$ ppm (12, Dublett $^3J_{\text{HH}}=7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) und bei $\delta=1.58$ ppm (2, Septett $^3J_{\text{HH}}=7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

2) 2-Diisopropylamino-1.3.2-dithiaborolan (58)

Bei Raumtemperatur wurden zu 4.85 g (35 mmol) Chlordithiaborolan in 10 ml Methylenchlorid 6.5 g (37.5 mmol) Diisopropylamino-trimethylsilan ebenfalls in 10 ml Methylenchlorid getropft. Anschließend wurde zwei Stunden unter Rückfluß gekocht, dann das Lösungsmittel und entstandenes Trimethylchlorsilan (Siedepunkt 55°C) abdestilliert. Bei der Destillation des so erhaltenen Rückstandes erhielt man bei einem Siedepunkt von $72\text{--}74^\circ\text{C}/1$ Torr 5.6 g (79%) 58.

Spektroskopische Daten:

^{11}B -NMR: $\delta = 44.5$ ppm ($h1/2 = 107$ Hz)

^1H -NMR: $\delta_{\text{CH}_2} = 2.8$ ppm (4, Singulett); $\delta_{\text{CH}} = 3.48$ ppm (2, Septett, $J=7$ Hz); $\delta_{\text{CH}_3} = 1.13$ ppm (12, Dublett, $J=7$ Hz)

^{13}C -NMR: $\delta_{\text{CH}} = 51.0 \text{ ppm}$; $\delta_{\text{CH}_2} = 35.7 \text{ ppm}$; $\delta_{\text{CH}_3} = 22.4 \text{ ppm}$

Die Verbindung ist durch die spektroskopischen Methoden eindeutig charakterisiert. Aus diesem Grund wurde keine Elementaranalyse durchgeführt.

3) 3.5-Bis(isopropylamino)-1.2.4-trithia-3.5-diborolan (61)

In 5 ml Methylenchlorid wurden 5.55 g (20 mmol) Dibromtrithiadiborolan vorgelegt und bei 0°C mit 4.33 g $\text{Me}_3\text{Si-N}(\text{iPr})_2$ (25 mmol) in 5 ml Methylenchlorid versehen. Nach einstündigem Rückflußkochen wurden das Lösungsmittel und das entstandene Trimethylchlorsilan bei Normaldruck abdestilliert. Bei 10^{-1} Torr wurde restliches Aminosilan entfernt. Beim gleichen Druck sublimierte die Substanz bei 180°C . Es wurden 5.4 g (17 mmol, 85%) als hellgelbe Kristalle isoliert.

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_3$ (318.18)
ber. C 45.30 H 8.87 N 8.80
gef. C 44.71 H 8.91 N 9.30

Spektroskopische Daten:

^{11}B -NMR: $\delta = 43.3 \text{ ppm}$; ($h/2 = 177 \text{ Hz}$)

^1H -NMR: $\delta_{\text{CH}_3} = 1.28 \text{ ppm}$ (Dublett, $J = 7 \text{ Hz}$); $\delta_{\text{CH}} = 3.68 \text{ ppm}$ (Septett, $J = 7 \text{ Hz}$)

^{13}C -NMR: $\delta_{\text{CH}_3} = 22.2 \text{ ppm}$; $\delta_{\text{CH}} = 50.9 \text{ ppm}$

4) 3.5-Bis(perdeuteriodimethylamino)-1.2.4-trithia-3.5-diborolan (d_{12})

1.24 g (14.2 mmol) im Hochvakuum getrocknetes $(\text{CD}_3)_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$ wurden in 3 ml Hexan suspendiert und unter Kühlung mit Isopropanol/Trockeneis mit 20 ml 1.6molarer Butyllithiumlösung in Hexan (32 mmol) versetzt. Anschließend wurde zur Vervollständigung der Reaktion über Nacht unter Rückfluß gekocht. Unter Kühlung mit Eis wurden 2.5 ml (19.5 mmol) Trimethylchlorsilan in 3 ml Hexan zugetropft und anschließend wieder einen Tag refluxiert. Nun wurde alles Flüchtige

$((\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}(\text{CD}_3)_2, (\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}_4\text{H}_9, (\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Cl}, \text{Hexan})$ auf eine Lösung von 1.96g (7.1 mmol) I_2 in 5 ml Methylenchlorid kondensiert. Nach dem Auftauen rührte man zwei Stunden bei Raumtemperatur. Nach dem Abkondensieren alles Flüchtigen (Hexan, CH_2Cl_2 , $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}_4\text{H}_9$) blieb ein gelblicher Festkörper zurück. Die Sublimation bei $100^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr ergab 1.39 g (6.8 mmol) $[(\text{CD}_3)_2\text{N}^{\text{iB}}]_2\text{S}_3$. Dies entspricht einer Ausbeute von 96% der Theorie bezogen auf eingesetztes $(\text{CD}_3)_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$.

7.1 Versuche zu Kapitel 1

1. Versuch: Reaktion von Dibrom- ($^{nn}_2$) mit Dibromtrithiadiborolan ($^{ii}_2$)

Gleiche Volumenteile wurden zusammengegeben und nach 20stündiger Reaktion bei Raumtemperatur massenspektrometrisch (Ganzglaseinlaß) vermessen. Die berechnete Intensitätsverteilung der Massenzahlen entspricht einer Zusammensetzung aus gleichen Teilen $^{nn}_2$, $^{in}_2$ und $^{ii}_2$ (A). Diesem angeglichenen Intensitätsmuster ist das für ein 1 : 1-Gemisch von $^{ii}_2$ und $^{nn}_2$ gegenüber gestellt (B).

m/e	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284
gef.	35.6	42.2	100.0	89.5	95.2	52.5	35.0	6.5	4.0	0.0	0.0 %
ber. A	36.0	42.4	99.8	89.1	95.4	53.0	35.0	6.5	3.6	0.2	0.1 %
ber. B	31.6	19.7	95.3	41.9	100.0	25.5	40.3	3.5	4.3	0.1	0.1 %

2. Versuch: Reaktion von Bisethylthio- ($^{nn}_3$) mit Bisethylthio-trithiadiborolan ($^{ii}_3$)

a) Ansatz: 51.9 mg (0.218 mmol) $^{ii}_3$, 590.3 mg (7.557 mmol) C_6H_6 , 58.3 mg (0.243 mmol) $^{nn}_3$. Nach 20 Stunden bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Molekülpeak von ^{3} analysiert. Das angegliche Muster (A) besteht aus einer Überlagerung von 48.5% $^{nn}_3$, 8.7% $^{ni}_3$ und 42.9% $^{ii}_3$.

m/e	238	239	240	241	242	243	244
gef.	91.9	72.0	100.0	22.2	19.5	2.7	1.7 %
ber. A	91.9	72.0	100.0	22.2	19.5	2.5	1.5 %

b) Ansatz: 50.6 mg (0.212 mmol) $^{ii}_3$, 57.2 mg (0.238 mmol) $^{nn}_3$ und 582.0 mg (7.451 mmol) C_6H_6 . Nach 64 Stunden erfolgte die massenspektrometrische Analyse von ^{3} wie unter a). Das ange-

glichene Muster (A) setzt sich zusammen aus 43.4% $^{nn}\underline{3}$, 19.0% $^{in}\underline{3}$ und 37.6% $^{ii}\underline{3}$.

m/e	238	239	240	241	242	243	244
gef.	91.3	89.7	99.9	27.4	19.4	2.9	1.9 %
ber. A	91.3	90.0	100.0	26.1	19.5	2.8	1.5 %

3. Versuch: Reaktion von Bis(dimethylamino)- $^{nn}\underline{4}(d_0)$ mit Bis(perdeuterio-dimethylamino)trithiadiborolan $^{ii}\underline{4}(d_{12})$

a) Ansatz: 53.6 mg (0.26 mmol) $^{nn}\underline{4}(d_0)$, 50.4 mg (0.233 mmol) $^{ii}\underline{4}(d_{12})$ und 701.4 mg (8.34 mmol) C_6H_6 . Nach 17 Minuten wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand massenspektrometrisch analysiert.

b) Ansatz: 34.6 mg (0.168 mmol) $^{nn}\underline{4}(d_0)$, 42.0 mg (0.194 mmol) $^{ii}\underline{4}(d_{12})$ und 451.9 mg (5.785 mmol) C_6H_6 . Die massenspektrometrische Analyse erfolgte nach 95minütiger Reaktionszeit.

Die Ergebnisse aus a) und b) sind in Abschnitt 1.1.1.4 wiedergegeben.

4. Versuch: Reaktion von Dimethyl- ($\underline{1}$) mit Bis(ethylthio)-trithiadiborolan ($\underline{3}$)

Ansatz: 27.7 mg (0.187 mmol) $^{nn}\underline{1}$, 591.2 mg (7.568 mmol) C_6H_6 und 58.7 mg (0.246 mmol) $^{ii}\underline{3}$. Die NMR-spektroskopischen Ergebnisse sind in Abschnitt 1.1.2.2 wiedergegeben. Die Probe wurde nach 6 Tagen im Hochvakuum eingedampft und das Massenspektrum registriert. Im folgenden ist das beobachtete Muster des Molekülions von $\underline{6}$ dem für $^{in}\underline{6}$ berechneten gegenübergestellt:

m/e	192	193	194	195	196	197
gef. für C_6H_6	24.3	100.0	18.4	17.7	2.7	1.3 %
ber. für C_6H_6	23.6	100.0	18.3	18.4	2.7	1.3 %

5. Versuch: Reaktion von Dimethyl- (1) mit Bis(dimethylamino)-trithiadiborolan

a) Ansatz: 33.0 mg (0.223 mmol) nn_1 , 689.9 mg (8.832 mmol) C_6H_6 und 47.7 mg (0.232 mmol) ii_4 . Bezüglich der ^{11}B -NMR-spektroskopischen Ergebnisse siehe Abschnitt 1.1.2.3. Massenspektrum nach Abziehen des Lösungsmittels: Molekülpeak von 7 im Vergleich mit in_7 :

m/e	175	176	177	178	179	180
gef. für <u>7</u>	23.2	100.0	17.4	14.8	1.9	1.3 %
ber. für in_7	23.6	100.0	16.9	13.9	1.8	0.7 %

b) Beim Mischen äquimolarer Mengen von nn_1 mit ii_4 entsteht eine viskose Flüssigkeit. Nach 19stündigem Erhitzen auf 60°C zeigt die massenspektrometrische Untersuchung, daß sich 7 gebildet hat. Die beste Anpassung des theoretischen an das beobachtete Muster entspricht einer Zusammensetzung aus 97.0% ni_7 , 1.2% nn_7 und 1.8% ii_7 . Die beiden letzten Produkte treten in einer Menge auf, die im Rahmen der Meßgenauigkeit liegt. Somit kann dieses Ergebnis nur als ein Hinweis, keinesfalls jedoch als Beweis für einen Exomechanismus beim Ligandenaustausch zwischen 1 und 4 gewertet werden.

m/e	175	176	177	178	179	180	181
gef.	25.5	99.7	17.9	16.6	1.9	0.0	0.0
ber. für in_7	24.6	100.0	16.9	13.9	1.9	0.6	0.0
ber. für das oben angegebene Gemisch	25.5	100.0	18.0	14.0	2.0	0.6	0.0

6. Versuch: Reaktion von Dibrom- (2) mit Bis(ethylthio)tri-
thiadiborolan (3)

a) Ansatz: 41.5 mg (0.174 mmol) $^{ii}_3$, 323.9 mg (3.851 mmol) C_6D_6 und 128.2 mg (0.462 mmol) $^{nn}_2$. Das Ergebnis der NMR-Messung ist in Abschnitt 1.1.2.4 wiedergegeben. Die "Halbwertszeit" der Reaktion beträgt etwa 7 Minuten.

b) Ansatz: 51.8 mg (0.217 mmol) $^{ii}_3$, 558.6 mg (6.642 mmol) C_6D_6 und 51.7 mg (0.186 mmol) $^{nn}_2$. Die nachfolgende Tabelle zeigt die ^{11}B -NMR-spektroskopischen Ergebnisse (Ziffern sind die Intensitätsangaben in %).

	$C_2H_5S-B \begin{smallmatrix} S-S \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix}$	$Br-B \begin{smallmatrix} S-S \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix}$
	(64.6 ppm)	(57 ppm)
Endo	9.6	90.4
Exo	53.8	46.2
t = 2.5 min	13.3	86.7
6.5 min	19.2	80.8
10.5 min	24.6	75.4
14.5 min	27.5	72.5

Der Exo-austausch erfolgt mit einer "Halbwertszeit" von etwa 14 Minuten.

c) Ansatz: 84.0 mg (0.350 mmol) $^{nn}_3$, 898.2 mg (11.50 mmol) C_6H_6 und 88.3 mg (0.320 mmol) $^{ii}_2$. Das nach 5 Stunden aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt völlige Äquilibrierung für den exocyclischen Ligandenaustausch.

	$C_2H_5S-B \begin{smallmatrix} S-S \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix}$	$Br-B \begin{smallmatrix} S-S \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix}$
	64.5 ppm	56.6 und 57.2 ppm
Endo	90.9	9.1
Exo	47.8	52.2
nach 5 h	49.0	51.0

Nach Ständigem Stehen bei Raumtemperatur wurde das Benzol im Hochvakuum abgezogen und der Rückstand massenspektrometrisch analysiert. Bei statistischer Isotopenverteilung erwartet man 27.3% nn-, 50.0% ni- und 22.8% ii-Ringe. Die "Zerlegung" der Molekülmuster ergab folgende Zusammensetzungen:

für <u>2</u> :	26.5% nn_2	49.6% in_2	23.8% ii_2
für <u>3</u> :	28.1% nn_3	52.4% in_3	19.5% ii_3
für <u>8</u> :	26.7% nn_8	49.3% in_8	24.1% ii_8

Vergleich berechneter und experimentell beobachteter Molekülmuster:

für 2 :

m/e	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284
gef.	29.0	48.4	81.2	100.0	78.2	59.7	29.4	7.0	2.8	0.4	0.0
ber.	28.9	47.6	80.8	100.0	78.1	59.2	29.0	7.1	2.9	0.3	0.1

für 3 :

m/e	238	239	240	241	242	243	244
gef.	51.4	100.0	60.0	31.4	11.4	0.0	0.0
ber.	50.8	100.0	59.7	25.7	11.7	2.6	0.8

für 8 :

m/e	256	257	258	259	260	261	262	263	264
gef.	50.4	82.6	96.4	100.0	51.6	18.3	7.9	0.0	0.0
ber.	50.4	83.9	96.5	98.9	53.5	17.7	7.6	1.2	0.4

d) Ansatz: 34.4 mg (0.144 mmol) ii_3 , 173.5 mg (2.221 mmol) C_6H_6 und 43.9 mg (0.158 mmol) nn_2 . Nach einer Stunde, der Ligandenaustausch war bereits bis zur statistischen Verteilung der Substituenten abgelaufen, wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand massenspektroskopisch untersucht. Bei statistischer Verteilung der Borisotope müßte man 27.4% nn-, 49.9% ni- und 22.7% ii-Ringe beobachten. Das gefundene

Muster für 2 besteht jedoch aus einer Überlagerung von 39.9% nn_2 , 28.6% in_2 und 31.6% ii_2 , das für 8 aus 35.3% nn_8 , 36.6% in_8 und 28.2% ii_8 . Der etwas höhere Anteil an in_8 erklärt sich damit, daß das Muster von 8 etwas später registriert wurde. Die gute Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Intensitäten unterstreicht das Ergebnis.

für 2 :

m/e	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284
gef.	33.3	38.5	98.3	81.9	99.9	49.6	39.2	6.1	4.0	0.0	0.0
ber.	33.5	38.9	98.2	82.0	100.0	49.0	39.2	6.1	4.1	0.2	0.1

für 8 :

m/e	256	257	258	259	260	261	262	263	264
gef.	51.4	69.2	98.4	81.2	59.4	15.1	9.2	0.9	1.8
ber.	49.8	68.7	100.0	81.6	58.2	15.0	8.3	1.0	0.4

7. Versuch: Reaktion von Dibrom- (2) mit Bis(dimethylamino)-trithiadiborolan (4)

- a) Ansatz: 76.8 mg (0.376 mmol) ii_4 , 403.5 mg (4.798 mmol) C_6D_6 und 115.6 mg (0.416 mmol) nn_2 . Die Ergebnisse dieses NMR-Versuchs enthält Tabelle 4 in Abschnitt 1.1.2.5.
- b) Ansatz: 69.4 mg (0.339 mmol) ii_4 , 462.5 mg (5.921 mmol) C_6H_6 und 93.5 mg (0.337 mmol) nn_2 . Nach 10minütiger Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel abgezogen und das Produkt massenspektrometrisch analysiert. Bei vollständig statistischem Endbaustausch erwartet man 25% nn - und ii -Ringe, sowie 50% ni -Ringe. Die Massenspektren lassen sich wie folgt angleichen:

für <u>2</u> :	37.8% nn_2	25.1% in_2	37.1% ii_2
für <u>9</u> :	37.9% nn_9	24.5% in_9	37.6% ii_9

für 2 :

m/e	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284
gef.	36.1	34.8	100.0	74.0	96.5	42.6	36.8	5.3	3.3	0.0	0.0
ber.	35.7	34.8	100.0	73.3	96.8	43.8	36.1	5.5	3.7	0.2	0.1

für 9 :

m/e	239	240	241	242	243	244	245	246	247
gef.	54.4	54.8	99.8	59.8	51.8	9.2	5.5	0.5	0.0
ber.	54.2	53.3	100.0	61.2	51.5	9.3	5.7	0.5	0.2

Die Tatsache, daß in_2 und in_9 zu geringerem Anteil als von der Statistik gefordert nachweisbar sind, obwohl der exocyclische Austausch schon abgeschlossen ist, beweist, daß der endocyclische sehr viel langsamer abläuft.

c) Ansatz: 66.3 mg (0.325 mmol) ii_4 , 742.5 mg (9.505 mmol) C_6H_6 und 113.6 mg (0.409 mmol) nn_2 . Nach 4.5 Stunden wurde das Lösungsmittel abgezogen. Der Vergleich der gefundenen Peakmuster für 2 und 9 mit den für statistische Isotopenverteilung berechneten zeigt, daß hier auch der Borylgruppenaustausch bereits vollständig abgelaufen ist.

m/e	274	275	276	277	278	279	280	281	282
gef.	26.7	46.0	82.1	100.0	87.6	58.7	35.3	5.5	0.0
ber. für ss_2	26.8	47.2	82.2	99.2	87.4	59.0	35.6	7.2	2.3

m/e	239	240	241	242	243	244	245	246
gef.	51.5	83.8	96.9	97.0	60.8	12.5	5.9	0.0
ber. für ss_9	48.5	84.6	100.0	96.2	57.9	13.8	6.5	0.7

8. Versuch: Reaktion von Bis(ethylthio)- (3) mit Bis(dimethylamino)trithiadiborolan (4)

a) Ansatz: 47.7 mg (0.200 mmol) nn_3 , 372.4 mg (4.428 mmol) C_6D_6 und 73.1 mg (0.352 mmol) ii_4 . Tabelle 5 in Abschnitt

1.1.2.6 zeigt die ^{11}B -NMR-spektroskopischen Ergebnisse. Nach 75minütiger Reaktion bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde massenspektrometrisch analysiert. Eine statistische Verteilung der Borisotope ließ folgendes Verhältnis der unterschiedlich markierten Ringe zueinander erwarten:

statistische Verteilung: 12.9% nn 46.0% ni 41.1% ii

Gefunden wurden die Verhältnisse:

für 4 : 18.3% $\text{nn}_{\underline{4}}$ 34.9% $\text{ni}_{\underline{4}}$ 46.7% $\text{ii}_{\underline{4}}$
 für 10: 19.6% $\text{nn}_{\underline{10}}$ 31.6% $\text{ni}_{\underline{10}}$ 48.8% $\text{ii}_{\underline{10}}$

Der Molekülpeak für 3 konnte in diesem Versuch nicht beobachtet werden.

Vergleich gefundener und mit obigen Zahlen berechneter relativer Peakintensitäten der Molekülionen:

<u>4</u>	m/e	204	205	206	207	208	209	210
	gef.	100.0	89.5	49.8	14.5	5.5	1.0	0.0
	ber.	100.0	89.5	49.8	14.3	5.4	0.7	0.2

<u>10</u>	m/e	221	222	223	224	225	226	227
	gef.	100.0	83.9	54.7	17.9	7.8	0.0	0.0
	ber.	100.0	84.0	54.7	17.4	7.7	1.1	0.3

Die folgenden Versuche b) und c) wurden nach dem gleichen Schema durchgeführt. Sie sind deshalb nur tabellarisch aufgeführt.

b) Ansatz: 73.9 mg (0.308 mmol) $\text{nn}_{\underline{3}}$, 294.3 mg (3.768 mmol) C_6H_6 , 76.5 mg (0.374 mmol) $\text{ii}_{\underline{4}}$.

Reaktionsbedingungen: 10 min/Raumtemperatur

statistische Verteilung: 20.5% nn 49.6% ni 29.9% ii

gefundene Verteilung:

für 4: 32.6% $\text{nn}_{\underline{4}}$ 25.9% $\text{ni}_{\underline{4}}$ 41.4% $\text{ii}_{\underline{4}}$
 für 3: 29.8% $\text{nn}_{\underline{3}}$ 27.3% $\text{ni}_{\underline{3}}$ 42.9% $\text{ii}_{\underline{3}}$
 für 10: 31.7% $\text{nn}_{\underline{10}}$ 26.2% $\text{ni}_{\underline{10}}$ 42.1% $\text{ii}_{\underline{10}}$

Beobachtete und berechnete Signalintensitäten:

<u>4</u> :	m/e	204	205	206	207	208	209	210
	gef.	100.0	93.3	75.0	16.8	9.0	1.0	0.0
	ber.	100.0	93.3	75.0	16.7	8.8	1.0	0.3

<u>3</u> :	m/e	238	239	240	241	242	243	244
	gef.	100.0	92.4	78.9	23.9	14.4	1.4	0.0
	ber.	100.0	92.2	78.7	24.6	14.4	2.4	1.0

<u>10</u> :	m/e	221	222	223	224	225	226	227
	gef.	100.0	92.6	77.6	20.6	12.3	1.3	0.0
	ber.	100.0	92.6	77.7	20.7	11.8	1.5	0.6

c) Ansatz: 82.9 mg (0.345 mmol) $nn_{\underline{3}}$, 767.1 mg (9.821 mmol)

C_6H_6 , 82.9 mg (0.301 mmol) $ii_{\underline{4}}$.

Reaktionsbedingungen: 48 h/Raumtemperatur

statistische Verteilung: 28.6% nn 49.8% ni 21.7% ii

gefundene Verteilung:

für <u>4</u> :	29.2% $nn_{\underline{4}}$	48.7% $ni_{\underline{4}}$	22.1% $ii_{\underline{4}}$
für <u>10</u> :	27.4% $nn_{\underline{10}}$	50.8% $ni_{\underline{10}}$	21.9% $ii_{\underline{10}}$

Der Molekülpeak von 3 konnte wegen zu geringer Intensität nicht ausgewertet werden.

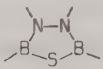
Im folgenden werden die gefundenen und für statistische Verteilung berechneten Signalintensitäten verglichen:

<u>4</u> :	m/e	204	205	206	207	208	209	210
	gef.	56.5	100.0	57.5	17.1	7.3	1.0	0.0
	ber.	56.4	100.0	57.4	16.7	6.9	0.9	0.2

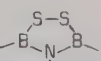
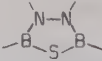
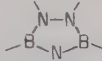
<u>10</u> :	m/e	221	222	223	224	225	226	227
	gef.	55.3	100.0	57.2	21.0	8.7	1.5	0.0
	ber.	55.4	100.0	57.3	21.1	9.0	1.7	0.4

9. Versuch: Reaktion von Pentamethyltriazadiborolidin (19)
mit Dimethyltrithiadiborolan (1)

a) 120 mg (0.75 mmol) ⁿⁿ19 wurden in etwa 0.75 ml CDCl₃ gelöst und in der Kälte mit 110 mg (0.75 mmol) ⁱⁱ1 versetzt. Es bildete sich spontan ein hellgelber Feststoff, der sich bei Raumtemperatur rasch wieder auflöste. Beobachtete Signallagen und Intensitäten im ¹¹B-NMR-Spektrum (I_{ges}=100%):

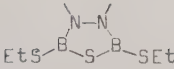
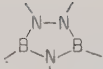
		
	54.2 ppm	38.9 ppm
für Brückenaustausch berechnet	91.2	8.8
gemessen nach		
10 min	91.2	8.8
1 h	90.4	9.6
4 d	85.7	14.3
14 d	73.2	26.8

b) Bei etwa -40°C wurde ein Überschuß von ⁱⁱ1 mit ⁿⁿ19 versetzt. Die nachfolgende Tabelle zeigt die ¹¹B-NMR-Signallintensitäten (I_{ges}=100%) der Reaktionsmischung:

			
Zeit	54.3 ppm	39.1 ppm	31.5 ppm
1 d	60.8	14.8	24.4
15 d	39.4	40.5	20.1

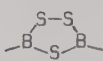
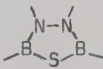
10. Versuch: Reaktion von Pentamethyltriazadiborolidin (19)
mit Bis(ethylthio)trithiadiborolan (3)

Die Reaktion wurde in CDCl₃ durchgeführt. Verbindung ⁿⁿ19 wurde in etwa doppelter stöchiometrischer Menge eingesetzt, um gleichzeitig zur Hauptreaktion auch Folgereaktionen studieren zu können. Die ¹¹B-NMR-Signallintensitäten (I_{ges}=100%) zeigt folgende Tabelle:

			
Zeit	54.4 ppm	39.5 ppm	31.3 ppm
20 min	49.4	7.3	43.3
30 min	49.0	7.7	43.4
70 h	47.3	13.5	39.2
70.5 h	46.5	13.7	39.8
288 h	36.8	26.3	36.9

11. Versuch: Reaktion von Tetramethylthiadiazadiborolidin (24) mit Dimethylthiuric acid diethyl ester (1)

90.4 mg (0.617 mmol) ii₁ wurden in 327.5 mg (2.721 mmol) CDCl₃ gelöst und in der Kälte (~ -70°C) mit 68.2 mg (0.481 mmol) nn₂₄ versetzt. Nach dem Auftauen wurde die Reaktion ¹¹B-NMR-spektroskopisch verfolgt. Die folgende Tabelle enthält das Ergebnis:

		
Zeit [min]	70 ppm	38 ppm
0	10.9	89.1
2	29.3	70.7
4	45.6	54.4
7	50.6	49.5
10	53.6	46.4
15	54.1	45.9
∞ (ber.)	56.2	43.8

Nach einer Reaktionszeit von etwa 25 Minuten bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand nach der Einspritzmethode (Ballon, 100°C) massenspektrometrisch vermessen. Die Analyse der Peaks des Molekülions von 1 ergab eine Zusammensetzung 42.5% nn₁, 8.0% ni₁ und 49.5% ii₁.

Molekülpeaks von 1 :

m/e	146	147	148	149	150	151	152
gef.	100.0	63.1	78.3	11.3	9.2	0.0	0.0
ber.	100.0	63.1	78.3	11.2	9.2	0.5	0.4

Mit diesen Ergebnissen wurde versucht, die Überlappung von M_{24}^+ und $M_{24}^+ - 1$ anzunähern. Die folgende Tabelle zeigt das Resultat:

m/e	139	140	141	142	143	144	145
gef.	27.7	98.4	72.3	61.0	6.5	2.7	0.1
ber.	27.4	100.0	71.5	59.6	6.2	2.5	0.2

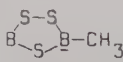
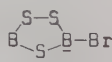
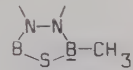
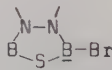
In Abbildung 7 in Abschnitt 1.2.2 sind berechnete und gefundene Peakintensitäten gegenübergestellt.

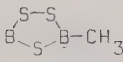
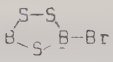
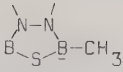
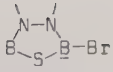
12. Versuch: Reaktion von Tetramethylthiadiazadiborolidin (24) mit Dibromtrithiadiborolan (2)

a) Ansatz: 402.8 mg (1.451 mmol) 2, 196.8 mg (2.340 mmol)

C_6D_6 und 210.7 mg (1.486 mmol) 24.

Zeitliche Verfolgung des ^{11}B -NMR-Spektrums:

t [min]				
	70.2 ppm	57.0 ppm	39.5 ppm	30.9 ppm
0 (ber.)	-	49.4	50.6	-
→ 0 (extrapol.)	30.0	19.5	18.5	33.0
2	30.4	18.3	17.6	33.7
6	32.5	16.2	15.9	35.4
20	35.5	13.5	13.1	37.9
30	36.7	11.8	12.1	39.4
60	38.9	10.1	9.4	41.6
163	40.6	8.1	8.6	42.8

t [min]				
	70.2 ppm	57.0 ppm	39.5 ppm	30.9 ppm
1379	41.6	7.9	9.0	41.6
$\rightarrow \infty$ (extrapol.)	41.6	7.9	9.0	41.6

Zur graphischen Darstellung siehe Abbildung 8 in 1.2.2. Aus dieser lassen sich die Konzentrationswerte für $t \rightarrow 0$ und $t \rightarrow \infty$ entnehmen und damit die beiden folgenden Gleichgewichtskonstanten berechnen:

$$K_{\text{Brückenaustausch}} = \frac{30 \cdot 33}{19.5 \cdot 18.5} = 2.7$$

$$K_{\text{Borylaustausch}} = \frac{41.6 \cdot 41.6}{7.9 \cdot 9.0} = 24.3$$

b) Ansatz: 456.5 mg (1.644 mmol) 2, 369.6 mg (4.395 mmol)

C_6D_6 und 243.7 mg (1.718 mmol) 24.

Zeitliche Intensitätsänderungen im ^{11}B -NMR-Spektrum:

t [min]	70.2 ppm	57.0 ppm	39.5 ppm	30.9 ppm
0 (ber.)	-	48.9	51.1	-
$\rightarrow 0$ (extrapol.)	29.0	19.0	19.0	32.0
3	29.9	18.6	18.6	32.8
8	31.4	16.4	17.3	35.0
14	32.5	15.6	16.5	35.4
26	34.8	13.5	14.8	37.0
40	36.0	11.9	13.6	38.6
55	37.1	10.8	11.6	40.4
124	38.6	9.0	10.3	42.1
2160	42.0	7.2	9.4	41.5
$\rightarrow \infty$ (extrapol.)	42.0	7.2	9.4	41.5

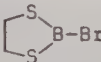
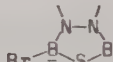
$$K_{\text{Brückenaustausch}} = \frac{29 \cdot 32}{19 \cdot 19} = 2.6$$

$$K_{\text{Borylaustausch}} = \frac{42.0 \cdot 41.5}{7.2 \cdot 9.4} = 25.8$$

13. Versuch: Reaktion von Tetramethylthiadiazadiborolidin (24)
mit Bromdithiaborolan (28)

Ansatz: 216.2 mg (1.524 mmol) 24, 260.8 mg (3.101 mmol) C₆D₆
und 312.5 mg (1.709 mmol) 28.

Zeitliche Intensitätsänderungen im ¹¹B-NMR-Spektrum:

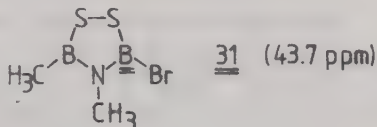
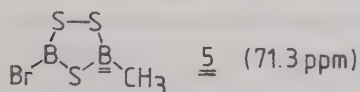
t [min]				
	69.0 ppm	58.8 ppm	38.7 ppm	30.5 ppm
0 (ber.)	-	35.9	64.1	-
0 (extrapol.)	-	37.5	62.5	-
23	2.9	35.4	57.6	4.0
30	3.7	34.0	58.6	3.7
43	5.3	32.3	56.1	5.3
65	7.5	30.5	53.5	8.6
170	14.0	23.2	48.0	14.8
333	20.4	16.0	41.3	22.4
1560	27.5	6.1	34.2	29.0

Die Gleichgewichtskonstante für den Borylaustausch läßt sich wiederum aus den Werten für t = 1560 min berechnen:

$$K_{\text{Borylaustausch}} = \frac{27.5 \cdot 29.0}{6.1 \cdot 34.2} = 3.8$$

14. Versuch: Umsetzung von Dibromtrithiadiborolan (2) mit 3.4.5-Trimethyl-1.2.4.3.5-dithiaazadiborolidin (20)

293 mg (2.0 mmol) 2 wurden bei Raumtemperatur in 4 ml Methylchlorid gelöst und mit 0.57 g (2.0 mmol) 20 versetzt. Das nach 3 Tagen aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte neben den beiden Signalen der Ausgangsverbindungen bei 57.8 ppm (2) und 54.2 ppm (20) noch zwei Signale bei 71.3 ppm und 43.7 ppm. Diese werden den Reaktionsprodukten des Borylaustauschs 5 und 31 zugeordnet.



Sie treten mit nur 3% der Gesamtintensität auf, d.h. Reaktion (1.42) verläuft sehr langsam.

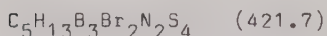
15. Versuch: Umsetzung von 3.4.5-Trimethyl-1.2.4.3.5-dithiaazadiborolidin (20) mit Bortribromid

2.1 g (14.5 mmol) 20 wurden in 20 ml Hexan vorgelegt und rasch mit 7.26 g (29 mmol) BBr_3 versetzt, worauf nach kurzer Zeit das Addukt $\underline{\underline{20}} \cdot \text{BBr}_3$ ausfiel.

Nach achtstündigem Erhitzen unter Rückfluß wurden das Lösungsmittel und das entstandene $\text{H}_3\text{C}-\text{BBr}_2$ (^{11}B -NMR-spektroskopisch identifiziert) abdestilliert. Der braune, flüssige Rückstand lieferte bei der fraktionierten Destillation zwischen 77° und 81° bei 4-5 Torr 2.6 g einer farblosen Flüssigkeit, bestehend aus 80% 3.5-Dibrom-1.2.4-dithiaaza-3.5-diborolidin (32), 14% 20 und 6% 2. Das ^{11}B -NMR-Signal von 32 liegt bei 43.8 ppm und belegt somit die Zuordnung bei Versuch 14.

16. Versuch: Isolierung eines Addukts aus Trimethyldiazadiborolidin (37) und 4.6-Dibrom-1.2.3.5-tetrathia-4.6-diborinan

Zu 3.3 g (29.5 mmol) 37 in 20ml Methylenchlorid wurden bei -20°C 4.1 g (14.75 mmol) 2, gelöst in 10 ml Methylenchlorid, getropft, wobei sich die Lösung gelborange färbte. Beim Einengen der Reaktionsmischung auf etwa 10 ml fiel ein gelbweißer, sehr feinkristalliner Niederschlag aus. Die Überstehende Lösung wurde abdekantiert und mit 5 ml Pentan überschichtet. Hieraus schieden sich über Nacht neben einer feinkristallinen Substanz auch schöne, gelblich weiße Kristalle ab. Diese Kristalle wurden isoliert und mit wenig Pentan gewaschen. Bei dem Versuch, die Kristalle im Vakuum zu trocknen, bildete sich aus einem Teil eine zähe Masse, die sich mit Methylenchlorid wieder lösen ließ. Die nun zurückgebliebenen Kristalle wurden durch Überleiten von Stickstoff getrocknet. Die Ausbeute betrug etwa 500 mg. Zur Röntgenstrukturanalyse siehe Abschnitt 5.1.



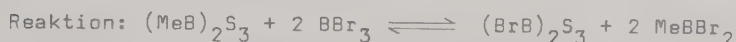
ber.	C	14.24	H	3.10	N	6.64	S	30.42
gef.	C	14.67	H	3.25	N	6.84	S	30.58

Schmelzpunkt: $112 - 114^{\circ}\text{C}$

$$\delta(^{11}\text{B}) = 8 \text{ ppm (2) und } 15 \text{ ppm (1)}$$

7.2 Versuche zu Kapitel 2

In den folgenden Versuchen wird aus experimentellen Daten das prozentuale exo/endo-Reaktionsverhältnis berechnet. Am Beispiel der in Versuch 21b beschriebenen Reaktion soll die Auswertemethode erläutert werden. Sie gilt auch für die anderen Versuche, bei denen nur mehr das Ergebnis mitgeteilt wird.



Ansatzgröße: 0.688 mmol $^{nn}_1$, 1.357 mmol $^i\text{BBr}_3$

^{11}B -Gehalt von $^{nn}_1$: $2 \cdot 0.688 \text{ mmol} \cdot 0.8039 = 1.106 \text{ mmol}$

^{11}B -Gehalt von $^i\text{BBr}_3$: $1.357 \text{ mmol} \cdot 0.077 = 0.104 \text{ mmol}$

Die Intensität des Signals von $^{nn}_1$ beträgt für $t=0$ folglich

$$\frac{1.106}{1.106 + 0.104} \cdot 100\% = 91.4\%, \text{ die von } ^i\text{BBr}_3 \frac{0.104}{1.106 + 0.104} \cdot 100\% =$$

= 8.6%. Unter der Annahme einer quantitativen Umsetzung liegen für $t=\infty$ neben 1.357 mmol MeBBr_2 und $1/2 \cdot 1.357 \text{ mmol}$ $(\text{BrB})_2\text{S}_3$ noch $(2 \cdot 0.688 - 1.357) \text{ mmol} = 0.019 \text{ mmol}$ $(\text{MeB})_2\text{S}_3$ vor. Das bedeutet, daß bei 100% exocyclischer Reaktion folgender ^{11}B -Gehalt von Produkten und Edukten vorliegen müßte:

$$(\text{MeB})_2\text{S}_3: 0.019 \text{ mmol} \cdot 0.8039 = 0.015 \text{ mmol} = 1.2\%$$

$$\text{BBr}_3: 0.0 \text{ mmol} = 0.0\%$$

$$\text{MeBBr}_2: 1.357 \text{ mmol} \cdot 0.077 = 0.104 \text{ mmol} = 8.6\%$$

$$(\text{BrB})_2\text{S}_3: 1.357 \text{ mmol} \cdot 0.8039 = 1.091 \text{ mmol} = 90.2\%$$

Bei 100% endocyclischem Austausch hingegen beträgt der ^{11}B -Gehalt für

$$(\text{MeB})_2\text{S}_3: 0.019 \text{ mmol} \cdot 0.8039 = 0.015 \text{ mmol} = 1.2\%$$

$$\text{BBr}_3: 0.0 \text{ mmol} = 0.0\%$$

$$\text{MeBBr}_2: 1.357 \text{ mmol} \cdot 0.8039 = 1.091 \text{ mmol} = 90.2\%$$

$$(\text{BrB})_2\text{S}_3: 1.357 \text{ mmol} \cdot 0.077 = 0.104 \text{ mmol} = 8.6\%$$

Die folgende Tabelle enthält die berechneten ^{11}B -NMR-Signalsintensitäten:

Zeit	(MeB) ₂ S ₃	MeBBBr ₂	(BrB) ₂ S ₃	BBBr ₃
t=0	91.4	-	-	8.6
100% endo (t=∞)	1.2	90.2	8.6	- I _∞ ^{endo}
100% exo (t=∞)	1.2	8.6	90.2	- I _∞ ^{exo}

Nach einem bestimmten Zeitintervall beobachtet man nun die Intensitäten der einzelnen Signale. Diese hängen aber nicht nur vom exo/endo-Verhältnis, sondern auch davon ab, wie weit die Reaktion fortgeschritten ist. Der Umsatz der Reaktion wird deshalb definiert als:

$$U(t) = \frac{I_{0E} - I_{tE}}{I_{0E} - I_{\infty E}} \quad (7.1)$$

I_{0E} = Intensität des Eduktsignals zum Zeitpunkt $t=0$

I_{tE} = Intensität des Eduktsignals zum Zeitpunkt t

$I_{\infty E}$ = Intensität des Eduktsignals zur Zeit $t=\infty$

I_{tP} = Intensität des Produktsignals zur Zeit t

Die Intensität eines Produktsignals zur Zeit t ist bei 100% Exoreaktion $I_{tP}^{\text{exo}} = U_t \cdot I_{\infty P}^{\text{exo}}$ und bei 100% Endoreaktion $I_{tP}^{\text{endo}} = U_t \cdot I_{\infty P}^{\text{endo}}$. Ist die Endoreaktion zu x und die Exoreaktion zu $(100 - x)$ Prozent an der Produktbildung beteiligt, so gilt:

$$I_{tP} = U_t \cdot I_{\infty P}^{\text{exo}} \cdot \frac{100 - x}{100} + U_t \cdot I_{\infty P}^{\text{endo}} \cdot \frac{x}{100} \quad (7.2)$$

$$\text{nach } x \text{ aufgelöst: } x = \frac{100(I_{tP} - U_t \cdot I_{\infty P}^{\text{exo}})}{U_t(I_{\infty P}^{\text{endo}} - I_{\infty P}^{\text{exo}})} \quad \%$$

Zur Berechnung von x werden in der Regel die intensivsten Peaks verwendet, da auf diese Weise der relative Fehler am geringsten ist. Im vorliegenden Fall wird der Umsatz aus der Abnahme des Peaks für (MeB)₂S₃ und x aus der Zunahme des MeBBBr₂-Peaks berechnet.

Beispielsweise beobachtet man für $t=6.5$ min folgende Intensitätsverteilung:

(MeB) ₂ S ₃	MeBBBr ₂	(BrB) ₂ S ₃	BBBr ₃
25.8	65.6	6.4	2.2 %

Der Umsatz nach 6.5 min beträgt mit $I_0(\text{MeB})_2\text{S}_3 = 91.4\%$,
 $I_\infty(\text{MeB})_2\text{S}_3 = 1.2\%$ und $I_{6.5}(\text{MeB})_2\text{S}_3 = 25.8\%$:

$$U_{6.5} = \frac{91.4 - 25.8}{91.4 - 1.2} = 0.727 \text{ od. } 72.7\%$$

Weiter gilt: $I_{\infty\text{MeBBr}_2}^{\text{exo}} = 8.6$, $I_{\infty\text{MeBBr}_2}^{\text{endo}} = 90.2$

$$I_{6.5, \text{MeBBr}_2} = 65.6$$

$$x = \frac{100 (65.6 - 0.727 \cdot 8.6)}{0.727 (90.2 - 8.6)} \% = 100\% \text{ Endo}$$

Die Reaktion folgt also zu 100% dem Endomechanismus. Führt man diese Rechnungen für alle Meßwerte des Versuchs 21b aus, so erhält man die folgende Wertetabelle:

t [min]	U_t	x %	t [min]	U_t	x %
1.5	0.547	102	9.5	0.769	100
2.5	0.614	101	10.5	0.776	101
3.5	0.637	102	11.5	0.792	101
4.5	0.680	101	12.5	0.800	100
5.5	0.704	101	13.5	0.809	100
6.5	0.727	100	19	0.827	102
7.5	0.736	100	62	0.875	100
8.5	0.757	100	113	0.870	100

Mittelwert: $\bar{x} = 100.7\%$. Fehler: etwa $\pm 1\%$

Physikalisch sinnvoll sind natürlich nur Werte für x für die gilt: $0 \leq x \leq 100$. Wie leicht einzusehen ist, wird der Fehler umso größer je kleiner die Umsatzraten sind.

Umgekehrt läßt sich nun anhand von Gl. (7.2) aus U_t und x die Intensität des zweiten Reaktionsproduktes errechnen und auf diese Weise das Ergebnis überprüfen. Beispiel:

$$I_{\infty(\text{BrB})_2\text{S}_3}^{\text{exo}} = 90.2; \quad I_{\infty(\text{BrB})_2\text{S}_3}^{\text{endo}} = 8.6; \quad U_t = 0.727;$$

$$I_{6.5(\text{BrB})_2\text{S}_3} = 0.727 \cdot 90.2 \cdot \frac{100 - 100}{100} + 0.727 \cdot 8.6 \cdot \frac{100}{100} = 6.3\%;$$

gemessen: 6.4%.

17. Versuch: Reaktion von Dimethyltrithiadiborolan (1) mit Trimethylboran

Auf eine Lösung von ^{11}B in C_6D_6 wurde im Vakuum Trimethylboran kondensiert und danach das Molverhältnis ^{11}B -NMR-spektroskopisch zu 1 : 1.07 bestimmt. Bei Raumtemperatur erfolgte keine merkliche Umsetzung. Deshalb wurde die Reaktion bei 85°C durchgeführt und vor jeder Messung rasch abgekühlt. Die Lagen und Intensitäten der ^{11}B -NMR-Signale enthält die nachfolgende Tabelle:

Zeit	$\text{B}(\text{CH}_3)_3$	$-\text{S}-\text{S}-\text{B}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{B}\begin{matrix} \text{S}-\text{S} \\ \text{S} \end{matrix}-\text{B}-\text{CH}_3$
	86.6 ppm	75.9 ppm	70.3 ppm
0	91.9	-	8.1
1.25 h	91.0	0.3	8.7
18.25 h	90.5	2.0	7.5
38.25 h	87.1	3.6	9.4
18 d	77.7	10.0	12.3
23 d	69.7	11.9	18.4
$t=\infty(\text{ber.})$	51.7	-	48.3

18. Versuch: Umsetzung von Dibromtrithiadiborolan (2) mit Bortribromid

Zur Reaktion in Substanz mit anschließender massenspektrometrischer Analyse siehe Literatur 40).

Ansatz zur ^{11}B -NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion: 425.2 mg (1.532 mmol) nn_2 , 388.1 mg (4.615 mmol) C_6D_6 und 737.6 g (2.953 mmol) $^i\text{BBr}_3$. Signallagen und Intensitäten:

Zeit [min]	$(\text{BrB})_2\text{S}_3$	BBr_3
	58 ppm	39 ppm
0 (ber.)	91.6	8.4
2.5	91.3	8.7
6	90.8	9.2
22	87.1	12.9

Zeit [min]	$(\text{BrB})_2\text{S}_3$ 58 ppm	BBr_3 39 ppm
65	82.2	17.8
1459	51.0	49.0
$t=\infty$ (ber.)	50.9	49.1

19. Versuch: Umsetzung von Bis(ethylthio)trithiadiborolan (3)
mit Tris(methylthio)boran

Ansatz: 31.4 mg (0.132 mmol) ii_3 , 361.0 mg (4.293 mmol) C_6D_6
und 215.6 mg (1.417 mmol) $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$.

Signallagen und Intensitäten in den ^{11}B -NMR-Spektren:

Zeit [h]	$(\text{RSB})_2\text{S}_3$ $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ 64 ppm	$\text{B}(\text{SR})_3$ 61 ppm
0 (ber.)	1.7	98.3
20.2	3.8	96.2
23.4	4.1	95.9
45	11.9	88.1
$t=\infty$ (ber.)	15.7	84.3

20. Versuch: Reaktion von perdeuteriertem Bis(dimethylamino)-
trithiadiborolan ($\text{ii}_4(\text{d}_{12})$) mit Tris(dimethyl-
amino)boran

Der perdeuterierte Ring $\text{ii}_4(\text{d}_{12})$ enthält weniger als 0.05% H
und nur 0.05% ^{13}C .

Das ^{13}C -NMR-Spektrum einer Lösung von 53.6 mg (0.248 mmol)
 ii_4 in 461.3 mg (5.485 mmol) C_6D_6 zeigte unter den gewählten
Bedingungen (PW = 5 μs , SI = 8 K, SW = 1000 Hz, O1 = 10000 Hz,
NS = 2500) kein Signal, ebenso das ^1H -NMR-Spektrum. Nach Zu-
gabe von 77.0 mg (0.538 mmol) Tris(dimethylamino)boran wur-
den nochmals ^{13}C - und ^1H -Spektren registriert (unter den
gleichen Bedingungen wie vorher). Es waren nun zwei ^{13}C -Sig-
nale bei 39.9 ppm (für $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$) und 41.9 ppm (für 4) im Ver-

hältnis 1 : 3.1 zu beobachten. Das Protonenkernelnresonanzspektrum zeigt ebenfalls zwei, etwas Überlappende Signale bei 2.54 ppm (für $B(NMe_2)_3$) und 2.48 ppm (für 4) im Verhältnis von etwa 1 : 3.23. Für vollständig statistischen Aminogruppenaustausch berechnet man ein Verhältnis von 1 : 3.25. Die Verfolgung der Reaktion im ^{11}B -NMR-Spektrum (Signale bei 45.2 ppm für 4, 33.2 ppm für $[(CH_3)_2N]_2B-S$ -Gruppen und 27.8 ppm für $B[N(CH_3)_2]_3$) ergab nach 173 Stunden ein prozentuales Verhältnis von 31.5 : 1.7 : 66.8. Für statistische Bor-Isotopenverteilung auf das Trisaminoboran und das Aminotriithiadiborolan ergibt die Rechnung 52.0 und 48.0%. Der Umsatz betrug folglich nach 173 Stunden 60%.

21. Versuch: Reaktion von Dimethyltrithiadiborolan (1) mit Bortribromid

Die NMR-spektroskopisch verfolgten Reaktionen wurden bei 303 K durchgeführt.

a) Ansatz: 165.7 mg (1.121 mmol) $^{nn}1$, 258.3 mg (3.071 mmol) C_6D_6 und 537.6 mg (2.152 mmol) $^iBBr_3$. Zeitliche Änderung der Intensitäten im ^{11}B -NMR-Spektrum:

Zeit [min]	$(MeB)_2S_3$ 70 ppm	$MeBBr_2$ 63 ppm	$(BrB)_2S_3$ 58 ppm	BBr_3 39 ppm	$I_{1+1}^{MeBBr_2}$
0 (ber.)	91.6			8.4	91.6
3	36.8	55.4	5.0	2.8	92.2
4	34.3	58.2	4.9	2.5	92.5
5	31.7	60.4	5.6	2.3	92.1
6	29.9	62.1	5.7	2.2	92.1
7	27.5	63.8	6.5	2.2	91.3
8	26.2	65.0	6.8	2.1	91.2
9	25.0	66.3	6.7	2.0	91.3
10	24.7	66.8	6.7	1.8	91.5
11	23.3	68.0	7.1	1.7	91.3
15	19.3	72.1	7.3	1.4	91.4

Mittelwert: 91.7 (± 0.5)

Die Konstanz der Summe der Intensitäten von $^{nn}1$ und H_3C-BBr_2 im Rahmen der Meßgenauigkeit belegt den endocyclischen Substituentenaustausch.

b) Ansatz: 101.8 mg (0.688 mmol) $^{nn}1$, 345.3 mg (4.106 mmol) C_6D_6 und 339.1 mg (1.357 mmol) $^iBBr_3$. Zeitliche Änderung der Intensitäten im ^{11}B -NMR-Spektrum:

Zeit [min]	(MeB) $_2S_3$ 70 ppm	MeBBr $_2$ 63 ppm	(BrB) $_2S_3$ 58 ppm	BBr $_3$ 39 ppm	$I_1 + I_{MeBBr_2}$
0 (ber.)	91.4	-	-	8.6	91.4
1.5	42.1	50.3	3.8	3.8	92.4
2.5	36.0	55.8	4.8	3.4	91.8
3.5	33.9	58.8	4.2	3.1	92.7
4.5	30.1	61.6	5.5	2.7	91.7
5.5	27.9	63.9	6.1	2.1	91.8
6.5	25.8	65.6	6.4	2.2	91.4
7.5	25.0	66.6	6.0	2.5	91.6
8.5	23.1	68.3	6.6	2.0	91.4
9.5	22.0	69.4	6.6	2.0	91.4
10.5	21.4	70.8	6.0	1.8	92.2
11.5	20.0	71.9	6.7	1.5	91.9
12.5	19.2	72.0	6.8	2.0	91.2
13.5	18.4	72.7	7.2	1.6	91.1
19	16.8	74.2	7.5	1.4	91.0
62	12.5	78.7	7.8	1.0	91.2
113	12.9	78.5	7.6	1.0	91.4

Mittelwert: 91.6 (± 0.5)

Graphische Darstellung siehe Abb.11 in Abschnitt 2.1.5.

Zur Überprüfung der Reaktionsordnung:

Aus den eingesetzten Mengen der Reaktionspartner und deren Dichten läßt sich näherungsweise das Volumen des Reaktionsgemisches zu 0.54 ml berechnen. Die Anfangskonzentrationen an $^{nn}1$ und $^iBBr_3$ ergeben sich damit zu: $C_1^0 = 2.49 \frac{mol}{l}$ und $C_2^0 = 1.26 \frac{mol}{l}$.

Da 1 jedoch zwei, im Rahmen der benötigten Genauigkeit gleich

reaktive, Zentren besitzt, ist die effektive Anfangskonzentration $C_{1\text{eff}}^0 = 2.52 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$. Diese Anfangskonzentration entspricht den 91.4% des Gesamt- ^{11}B -Gehaltes zu Beginn der Reaktion. Alle weiteren effektiven Konzentrationen an 1 errechnen sich also wie folgt:

$$\text{z.B. für } t=6.5 \text{ min: } C_1 = 2.52 \frac{25.8 \%}{91.4 \%} \text{ oder } \frac{C_1}{C_1^0} = \frac{25.8}{91.4} = 0.282$$

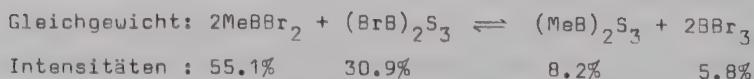
für die Reaktionsordnung 2 gilt⁴⁴): $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$; diese Gleichung ist unter der Annahme gültig, daß C_0 die Anfangskonzentrationen beider Reaktionspartner gleich sind. Dies kann im vorliegenden Fall als gegeben angenommen werden.

t [min]	$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$	t [min]	$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$
1.5	0.46	8.5	1.17
2.5	0.61	9.5	1.25
3.5	0.67	10.5	1.29
4.5	0.80	11.5	1.41
5.5	0.90	12.5	1.49
6.5	1.00	13.5	1.57
7.5	1.05		

Die graphische Darstellung zur Prüfung der Reaktionsordnung zeigt Abbildung 12 in Abschnitt 2.1.5.

c) Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten:

MeBBBr_2 und $(\text{BrB})_2\text{S}_3$ wurden in C_6D_6 im Verhältnis 1.78 : 1 umgesetzt. Nach Einstellung des Gleichgewichts, überprüft durch zeitliche Invarianz der Intensitäten, läßt sich aus diesen nach Gleichung (2.11) die Gleichgewichtskonstante berechnen.



$$K = \frac{55.1 \cdot 30.9}{8.2 \cdot 5.8} = 36$$

22. Versuch: Umsetzung von Dimethyltrithiadiborolan (1) mit Tris(methylthio)boran

Ansatz: 59.5 mg (0.406 mmol) 1, 266.4 mg (3.168 mmol) C_6D_6 und 110.6 mg (0.727 mmol) $B(SMe)_3$.

Signallagen und Intensitäten in den ^{11}B -NMR-Spektren:

Zeit	$(MeB)_2S_3$ 70 ppm	$MeB(SMe)_2$ 67 ppm	$(MeSB)_2S_3$ 64 ppm	$B(SMe)_3$ 61 ppm
0 (ber.)	6.3	-	-	93.7
5 min	6.5	-	-	93.5
2 d	4.9	-	1.7	93.4
75.5 h	6.1	0.6	4.9	88.3
173.2 h	6.2	1.1	8.2	84.5
192.5 h	5.4	1.4	8.0	85.3
216.6 h	4.7	1.4	9.3	84.6
242.7 h	4.3	1.3	10.0	84.5
315 h	5.0	2.0	12.3	80.5
$t=\infty$:				
100% Exo	-	67.8	6.5	25.7
100% Endo	-	6.5	67.8	25.7

Umsätze und der aus den Signalintensitäten ableitbare Endo-anteil an der Reaktion sind folgender Tabelle zu entnehmen:

t h	75.5	173.2	192.5	216.6	242.7	315.0
Umsatz %	7.7	13.3	12.1	13.1	13.3	18.7
Endo %	93.2	90.0	97.3	100	96.1	96.7

Als Mittelwert für die Endoreaktion ergibt sich 97%.

23. Versuch: Umsetzung von Dimethyltrithiadiborolan (1) mit Tris(dimethylamino)boran

1 wurde in den Ansätzen a) bis c) mit $B(NMe_2)_3$ in C_6D_6 als Lösungsmittel bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach 19 Stunden

wurden die ^{11}B -NMR-Spektren aufgenommen (siehe dazu Abbildung 13 in Abschnitt 2.1.7).

a) Ansatz: 250.4 mg (1.690 mmol) $^{nn}\underline{1}$, 176.4 mg (2.10 mmol) C_6D_6 und 229.7 mg (1.610 mmol) $^{n\text{B}}(\text{NMe}_2)_3$.

b) Ansatz: 183.3 mg (1.250 mmol) $^{ii}\underline{1}$, 81.8 mg (0.971 mmol) C_6D_6 und 186.8 mg (1.309 mmol) $^{n\text{B}}(\text{NMe}_2)_3$.

c) Ansatz: 155.7 mg (1.053 mmol) $^{nn}\underline{1}$, 122.4 mg (1.462 mmol) C_6D_6 und 136.2 mg (0.955 mmol) $^{i\text{B}}(\text{NMe}_2)_3$.

24. Versuch: Reaktion von Dibromtrithiadiborolan (2) mit Trimethylboran

Auf etwa 1 mmol $^{ii}\underline{2}$ in 0.5 ml C_6D_6 wurde Trimethylboran kondensiert. Das ^{11}B -NMR-spektroskopisch bestimmte Molverhältnis der Reaktionspartner betrug 1.1 : 1. Bei Raumtemperatur erfolgte praktisch keine Reaktion. Die Umsetzung wurde bei 85°C durchgeführt. Zur Messung wurde jeweils auf 20°C abgekühlt. Signallagen und Intensitäten (graphische Darstellung siehe Abschnitt 2.1.8):

Zeit [h]	$\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 86.6 ppm	$(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ 79.2 ppm	$(\text{CH}_3\text{B})_2\text{S}_3$ 70 ppm	$(\text{BrB})_2\text{S}_3$ 57 ppm	$\text{I}_{\text{B}(\text{CH}_3)_3} + \text{I}_{(\text{CH}_3)_2\text{BBr}}$
0	82.2	0.3	0.3	17.1	82.5
2.5	82.2	1.3	0.2	16.3	83.5
24.5	76.2	6.9	0.7	16.3	83.1
44.0	72.3	12.0	0.7	15.0	84.3
48.5	71.3	12.0	0.8	15.9	83.3
65.3	69.4	15.1	1.3	14.3	84.5
86.8	63.9	19.6	1.5	15.0	83.5
40.0 (aus der Zeichnung)	73.7	9.8	0.8	15.7	83.5
$t = \infty$:					
100% Exo	-	82.8	8.2	9.1	82.8
100% Endo	-	7.9	83.1	9.1	7.9

Die Konstanz der Summe der Intensitäten von BMe_3 und Me_2BBr spricht für 100prozentigen Exoaustausch. Nach 65.3 Stunden beträgt der Umsatz 15.6%.

25. Versuch: Reaktion von Dibromtrithiadiborolan mit Triethylboran

Ansatz: 620.5 mg (2.247 mmol) ii_2 , 445.6 mg (5.298 mmol) C_6D_6 und 452.3 mg (4.615 mmol) $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Die Reaktion wurde bei 60°C durchgeführt.

Signallagen und Intensitäten im ^{11}B -NMR-Spektrum:

Zeit [h]	BEt_3	Et_2BBr	$(\text{EtB})_2\text{S}_3$ und $-\text{S-BEt}_2$	$-\text{S-B}(\text{Br})\text{Et}$	$(\text{BrB})_2\text{S}_3$
	86.5 ppm	81.5 ppm	72.2 ppm	63.5 ppm	57.2 ppm
0 (ber.)	91.5	-	-	-	8.5
45	42.6	48.8	3.7	0.5	4.5
111	13.4	73.3	10.8	1.1	1.3
$t=\infty$:					
Endo	2.4	8.5	89.1	-	-
Exo	2.4	89.1	8.5	-	-

Nach 111stündiger Reaktionszeit findet man unter Benutzung der Formeln (7.1) und (7.2) 93% Exo- und 7% Endoaustausch. Der Fehler wird auf etwa $\pm 3\%$ geschätzt.

26. Versuch: Umsetzung von Dibromtrithiadiborolan (2) mit Tris(methylthio)boran

Ansatz: 186.2 mg (0.674 mmol) ii_2 , 217.1 mg (2.581 mmol) C_6D_6 und 212.7 mg (1.398 mmol) $^n\text{B}(\text{SCH}_3)_3$.

Signallagen und Intensitäten in den ^{11}B -NMR-Spektren:

Zeit [min]	(MeSB) ₂ S ₃	B(SMe) ₃	(BrB) ₂ S ₃	Br ₂ B-SMe
	64 ppm	61 ppm	56.9 ppm	49.2 ppm
0	-	91.5	8.5	-
2	4.2	48.6	44.1	3.0
3	5.1	37.5	53.7	3.7
4	6.2	31.3	58.9	3.6
5	6.3	26.5	63.6	3.6
6	6.4	23.2	66.9	3.5

Graphische Darstellung siehe Abschnitt 2.1.10.

Die Auswertung ergibt folgende Prozentzahlen an Exoaustausch in Abhängigkeit von der Zeit:

t [min]	2	3	4	5	6
% Exo	99	99	99	99	100

27. Versuch: Umsetzung von Dibromtrithiadiborolan (2) mit Tris(dimethylamino)boran

a) Ansatz: 64.7 mg (0.234 mmol) ii₂, 805.7 mg (10.31 mmol) C₆H₆ und 73.6 mg (0.515 mmol) ⁿB(NMe₂)₃.

Intensitäten und Signallagen:

Zeit	(BrB) ₂ S ₃	(Me ₂ NB) ₂ S ₃	B(NMe ₂) ₃ und BrB(NMe ₂) ₂
	57.2 ppm	44.9 ppm	27.6 ppm
t=0 (ber.)	8.0	-	92.0
5.5 h	-	12.9	87.1
1 d	-	13.2	86.8
t=∞:			
100% Exo	-	8.0	92.0
100% Endo	-	83.8	16.2

Die Auswertung ergibt 93.3% Exo- und 6.7% Endoreaktion. Beim Vorliegen beider Mechanismen sollte das Ergebnis unabhängig von der Menge an eingesetztem Tris(dimethylamino)boran sein.

Aus diesem Grund wurde im folgenden Versuch ein fünffacher molarer Überschuß an $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ verwendet.

b) Ansatz: 172.6 mg (0.625 mmol) $^{11}\text{I}_2$, 671.1 mg (8.59 mmol) C_6H_6 und 447.6 mg (3.130 mmol) $^{\text{n}}\text{B}(\text{NMe}_2)_3$.

Intensitäten und Signallagen im ^{11}B -NMR-Spektrum:

Zeit	$(\text{BrB})_2\text{S}_3$ 58 ppm	$(\text{Me}_2\text{NB})_2\text{S}_3$ 44.8 ppm	$\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ und $\text{BrB}(\text{NMe}_2)_2$ 27.6 ppm
0 (ber.)	3.7	-	96.3
19 h	-	5.4	94.6
$t=\infty$:			
100% Exo	-	3.7	96.3
100% Endo	-	38.5	61.5

Ergebnis: 95.1% Exo- und 4.9% Endoreaktion.

c) Umsetzung von $^{11}\text{I}_2$ mit $^{\text{n}}\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ in konzentrierter Lösung.

Ansatz: 446.4 mg (1.617 mmol) $^{11}\text{I}_2$, 638.5 mg (8.17 mmol) C_6H_6 und 461.6 mg (3.228 mmol) $^{\text{n}}\text{B}(\text{NMe}_2)_3$. Es entstand im Laufe der Zeit ein farbloser Niederschlag. Nach 19stündiger Reaktionszeit wurde mit dem zehnfachen Volumen Benzol alles in Lösung gebracht und sofort das ^{11}B -NMR-Spektrum gemessen:

Zeit	$(\text{BrB})_2\text{S}_3$ 58.0 ppm	$(\text{Me}_2\text{NB})_2\text{S}_3$ 45.2 ppm	$\text{BrB}(\text{NMe}_2)_3$ 27.9 ppm
0 (ber.)	7.7	-	92.3
19 h	-	11.0	89.0
$t=\infty$:			
100% Exo	-	7.7	92.3
100% Endo	-	92.3	7.7

Aus der Intensitätsverteilung sind 96.1% Exo- und 3.9% Endoreaktion ableitbar. Aus dem Mittelwert von drei Messungen folgt:
95% Exo- und 5% Endoreaktion.

28. Versuch: Reaktion von Brombis(dimethylamino)boran mit
Dibromtrithiadiborolan (2)

313.3 mg (1.129 mmol) 2 wurden mit 572 mg (2.832 mmol) $\text{BrB}(\text{NMe}_2)_2$ in 712.2 mg (8.428 mmol) C_6D_6 zur Reaktion gebracht. Die Reaktion erfolgt spontan. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt Bis-(dimethylamino)trithiadiborolan (4) (44.6 ppm), $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$ (27.2 ppm) und Me_2NBBr_2 (25.0 ppm) an.

29. Versuch: Reaktion von Bis(ethylthio)trithiadiborolan mit
Trimethylboran

Die Umsetzung von $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ mit $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^{11}\text{B})_2\text{S}_3$ im Molverhältnis 4,1 : 1 in C_6D_6 erfolgte erst bei 85°C hinreichend rasch für eine ^{11}B -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion. Beobachtet wurden folgende Signale und Intensitäten:

Zeit	BMe_3	$\text{Me}_2\text{B-S}_2-$	$\text{Me}_2\text{B-SEt}$	$(\text{MeB})_2\text{S}_3$	$(\text{EtSB})_2\text{S}_3$
	86.6 ppm	76.2 ppm	74 ppm	70 ppm	64.3 ppm
0 (ber.)	95.7	-	-	-	4.3
159 h	92.3	0.9	2.4	0.9	3.5
$t=\infty$:					
100% Exo	49.0	46.8	-	4.2	-
100% Endo	49.0	4.2	-	46.8	-

Nach 159 h betrug der Umsatz 7%. Ordnet man den ^{11}B -Gehalt der ringoffenen Gruppierung dem Endoprozeß zu, dann ergibt die Analyse der Daten ein Exo : Endo-Reaktionsverhältnis von 74 : 26. Wegen der kleinen Umsatzraten ist hierbei der Auswertungsfehler sicher in der Größenordnung von $\pm 10 - 15\%$.

30. Versuch: Reaktion von Bis(ethylthio)trithiadiborolan (3)
mit Bortribromid (siehe auch Lit. 40))

a) Ansatz: 63.3 mg (0.266 mmol) ii_3 , 670.0 mg (8.58 mmol) C_6H_6 und 453.2 mg (1.808 mmol) $^n\text{BBr}_3$.

Signallagen und Intensitäten:

Zeit	(EtSB) ₂ S ₃ 64.1 ppm	(BrB) ₂ S ₃ 57.1 ppm	EtSBBBr ₂ + 8Br ₃ 40.0 ppm (breites Signal)
0 (ber.)	2.6	-	97.4
10 min	-	2.1	97.9
24 h	-	10.5	89.5
6 d	-	16.9	83.1
t=∞:			
100% Exo	-	2.6	97.4
100% Endo	-	28.6	71.4

Aus den Intensitäten folgt zunächst eine 100prozentige Exo-reaktion. Im Laufe der Zeit kommt es dann zur statistischen Verteilung der Borisotope.

b) Ansatz: 54.2 mg (0.227 mmol) ⁱⁱ₃, 322.5 mg (3.835 mmol) C₆D₆ und 129.2 mg (0.516 mmol) ⁿ8Br₃.

Es waren drei Signale zu beobachten (siehe nachfolgende Tabelle). Das Signal bei 45.1 ppm ist sehr breit und zeigt einen raschen Austausch von Brom gegen Mercaptogruppen an. Es besteht also aus einer Überlagerung des Ethylthiodibromborans (δ=48 ppm) mit überschüssigem Bortribromid (39.0 ppm).

Zeit [min]	(EtSB) ₂ S ₃ 64.1 ppm	(BrB) ₂ S ₃ 57.2 ppm	Br ₂ BSEt+8Br ₃ 45.1 ppm	(EtSBBBr ₂) _n -7.8 ppm
0 (ber.)	7.8	-	92.2	-
0 (extrapoliert)	-	9.9	76.0	14.1
1	-	10.0	75.9	14.1
3	-	9.9	77.6	12.5
10	-	11.4	75.4	13.2
30	-	12.4	76.8	10.8
127	-	14.9	73.9	11.2
t=∞:				
100% Exo	-	7.8	92.2	-
100% Endo	-	81.1	18.9	-

Die Abbildung zeigt den zeitlichen Verlauf der Intensitäten.
Aus den extrapolierten Werten errechnet sich für $t=0$:
97% Exo- und 3% Endoreaktion.

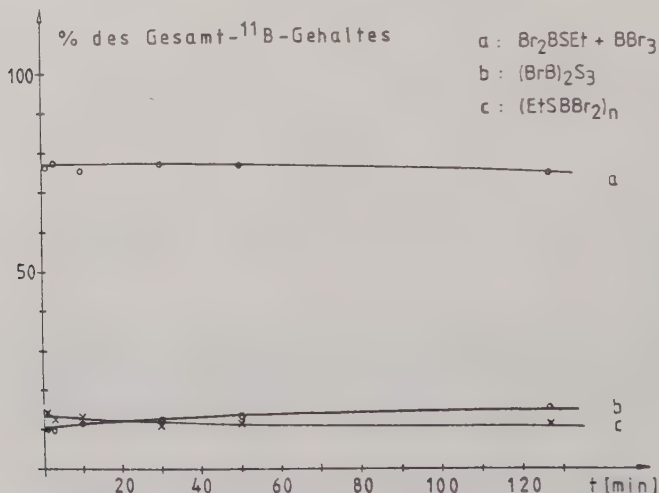


Abb. 39: Zeitliche Änderung der ^{11}B -Anteile in % der Gesamtmenge an ^{11}B in den Reaktionsprodukten. Bereits bei der ersten Messung ist der Br/EtS-Austausch vollständig. Den letztlich zur statistischen Isotopenverteilung führenden Boraustausch erkennt man an der Abnahme des ^{11}B -Anteils in $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SBBR}_2)_n$ bzw. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SBBR}_2 + \text{BBr}_3$ und der Zunahme in $(\text{BrB})_2\text{S}_3$.

c) 50.2 mg (0.210 mmol) C_6D_6 wurden mit 106.7 mg (0.426 mmol) $^{11}\text{BBr}_3$ zur Reaktion gebracht und nach 1 Minute mit 0.5 ml C_6D_6 versetzt.

Intensitäten in den ^{11}B -NMR-Spektren siehe nächste Seite:

Zeit [min]	$(\text{BrB})_2\text{S}_3$ 57.2 ppm	$\text{EtS } ^n\text{BBr}_2 + ^n\text{BBr}_3 + (\text{EtS}^n\text{BBr}_2)_n$	% Exo
0 (ber.)	8.6	91.4	-
5	9.5	90.5	99
10	9.9	90.1	98
75	13.9	86.1	94
$t = \infty$:			
100% Exo	8.6	91.4	-
100% Endo	90.1	9.9	-

Auch hier beobachtet man anfangs den Exoaustausch mit anschliessendem Boraustausch.

- d) 26.4 mg (0.111 mmol) $^{11}\text{I}_3$ wurden mit 100.4 mg (0.401 mmol) $^n\text{BBr}_3$ umgesetzt. Nach zweistündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wurden etwa 0.5 ml C_6D_6 hinzugefügt und das ^{11}B -NMR-Spektrum aufgezeichnet.

Intensitäten:

	$(\text{BrB})_2\text{S}_3$	$\text{EtS } ^n\text{BBr}_2 + ^n\text{BBr}_3 + (\text{EtS}^n\text{BBr}_2)_n$
beobachtet	24.5	75.5
100% Exo	5.0	95.0
100% Endo	52.6	47.4

Hieraus ergibt sich eine 59prozentige Exo- und 41prozentige Endoreaktion.

- e) 55.3 mg (0.221 mmol) $^n\text{BBr}_3$ wurden zu 28.5 mg (0.119 mmol) $^{11}\text{I}_3$, das mit flüssigem Stickstoff gekühlt war, getropft. Nach Auftauen und Mischen wurde nach dreistündigem Stehen bei Raumtemperatur über ein Direktreinlaßsystem ein Massenspektrum der Reaktionsprodukte bei 70 eV registriert. Die Auswertung der zu $(\text{BrB})_2\text{S}_3$ (2) gehörigen Peaks ergab: 8.6% $^{nn}_2$, 26.7% $^{ni}_2$ und 64.7% $^{ii}_2$, d.h. $(8.6 + \frac{26.7}{2}) = 22\%$ Endo- bzw. $(64.7 + \frac{26.7}{2}) = 78\%$ Exoreaktion. Der in d) beobachtete größere Prozentsatz an Endoreaktion ist aller Wahrscheinlichkeit nach darauf zurückzuführen, daß die höhere Konzentration an $^n\text{BBr}_3$ zum vermehrten endocyclischen Austausch mit $^{ii}_2$ führt.

31. Versuch: Reaktion von Bis(ethylthio)trithiadiborolan mit
Tris(dimethylamino)boran

Ansatz: 60.2 mg (0.252 mmol) ii_3 , 377.6 mg (4.490 mmol) C_6D_6
und 76.4 mg (0.534 mmol) $\text{N}^{\text{B}}\text{B}(\text{NMe}_2)_3$.

Signallagen und Intensitäten in den ^{11}B -NMR-Spektren:

Zeit [min]	$(\text{EtSB})_2\text{S}_3$ 64 ppm	$\text{B}(\text{SEt})_3$ 60 ppm	$(\text{Me}_2\text{NB})_2\text{S}_3$ 45.5 ppm	$\text{Me}_2\text{NB}(\text{SEt})_2$ 43 ppm	$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BSEt}$ 34 ppm	$\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ 27.5 ppm
8	6.2	-	-	-	-	93.8
14	5.9	-	0.9	-	-	93.2
30	6.7	1.7	1.5	0.8	0.6	88.7
41	7.4	2.9	3.3	1.6	1.1	83.6
53	5.8	5.6	4.5	2.0	1.2	80.9
74	4.3	7.2	6.0	2.9	1.1	78.5
95	3.6	8.5	8.4	3.9	2.3	73.2
116	2.3	9.3	9.7	4.9	3.3	70.4
137	1.1	10.2	10.8	5.8	3.8	68.4
158	1.2	10.5	11.8	6.5	5.5	64.6
179	0.9	10.7	12.6	7.1	6.8	62.0
200	0.2	10.7	12.7	7.7	7.9	60.8
221	-	10.3	13.2	8.0	8.7	59.8
242	-	10.2	13.3	8.1	9.2	59.3
263	-	10.5	13.5	8.0	9.4	58.6
284	-	10.0	13.4	8.3	10.2	58.2
305	-	10.0	13.5	8.5	11.1	56.8
1031	-	3.9	15.9	13.8	18.5	47.9

Graphische Darstellung siehe Abschnitt 2.1.14.

Die Auswertung führt zu einem Exoanteil von 89%. Der Fehler wird aus der Streuung der Exoanteile bei verschiedenen Zeiten mit etwa $\pm 3\%$ angenommen.

32. Versuch: Umsetzung von Bis(dimethylamino)trithiadiborolan (4) mit Trimethylboran

Zu 80 mg (0.39 mmol) $^{11}\text{B}_4$ in 0.5ml C_6D_6 wurde im Hochvakuum $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ in ein NMR-Röhrchen kondensiert und dieses abgeschmolzen. ^{11}B -NMR-spektroskopisch ergab sich ein Molverhältnis $^{11}\text{B}_4 : \text{B}(\text{CH}_3)_3$ von 1 : 3.3. Das Röhrchen wurde bei 60°C gehalten. Die Messungen erfolgten bei 30°C

Signallagen und Intensitäten in den ^{11}B -NMR-Spektren:

Zeit [h]	BMe_3	$-\text{S}-\text{S}-\text{BMe}_2$	$(\text{MeB})_2\text{S}_3$	$(\text{Me}_2\text{NB})_2\text{S}_3 + \text{Me}_2\text{B}-\text{NMe}_2$
	86.6 ppm	76.0 ppm	70.5 ppm	45.1 ppm
0	94.8	-	-	5.2
2.5	79.7	0.3	0.8	19.2
24.5	38.7	3.0	20.4	37.8
44.0	35.7	1.8	25.9	36.6
48.5	33.9	2.4	25.8	37.8
65.3	34.0	2.6	26.5	36.8
86.8	33.2	2.4	28.0	36.4

Die Berechnung des Exo-/Endo-Verhältnisses erfolgte für $t=2.5$ h und $t=5$ h mit den aus der graphischen Darstellung durch Anlegen der Tangenten im Punkt $t=0$ erhaltenen Intensitäten. Es ergibt sich, daß die Reaktion zu 92% nach dem Exo- und zu 8% nach dem Endomechanismus abläuft. Der Fehler beträgt hierbei etwa $\pm 5\%$.

Ein Versuch dieser Art wurde auch bei Raumtemperatur durchgeführt⁴⁰⁾. Die massenspektroskopische Untersuchung des Moleküls von $\text{MeB} \begin{array}{c} \text{S-S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{B-NMe}_2$ ergab ein Exo-/Endo-Verhältnis von 98 : 2.

33. Versuch: Umsetzung von Bis(dimethylamino)trithiadiborolan (4) mit Triethylboran

Ansatz: 87.5 mg (0.428 mmol) $^{ii}4$, 432.3 mg (5.140 mmol) C_6D_6 und 92.8 mg (0.947 mmol) $^{n}B(C_2H_5)_3$. Die Reaktion wurde bei 60°C durchgeführt.

Intensitäten und Signallagen:

Zeit [d]	$B(Et)_3$	$-S-S-B \begin{smallmatrix} Et \\ Et \end{smallmatrix}$	$(EtB)_2S_3$	$(Me_2NB)_2S_3 + Et_2B-NMe_2$
	86.8 ppm	78.1 ppm	71.4 ppm	45.9 ppm
0 (ber.)	92.0	-	-	8.0
0 (gef.)	91.0	-	-	9.0
6	69.5	2.6	4.4	23.5
$t = \infty$:				
100% Exo	8.8	-	8.0	83.2
100% Endo	8.8	-	83.2	8.0

Der Umsatz nach 6 Tagen beträgt 27.0%, der Exoanteil 76% und der Endoanteil damit 24%.

34. Versuch: Reaktion zwischen Bis(dimethylamino)trithiadiborolan (4) mit Tris(methylthio)boran

Ansatz: 79.9 mg (0.391 mmol) $^{ii}4$, 501.9 mg (5.968 mmol) C_6D_6 und 155.8 mg (1.024 mmol) $^{n}B(SMe)_3$.

Intensitäten und Signallagen im ^{11}B -NMR-Spektrum:

Zeit [h]	$(MeSR)_2S_3 + B(SMe)_3$	$(Me_2NR)_2S_3 + Me_2NB(SMe)_2$
	64 ppm 61.3 ppm	45 ppm 43 ppm
0 (ber.)	- 93.5	6.5 -
0.05	93.5	6.5
0.5	93.3	6.7
1.4	93.2	6.8
20.3	88.8	11.2
23.5	89.6	10.4

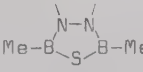
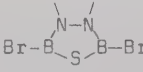
Zeit [h]	$(\text{MeSB})_2\text{S}_3 + \text{B}(\text{SMe})_3$		$(\text{Me}_2\text{NB})_2\text{S}_3 + \text{Me}_2\text{NB}(\text{SMe})_2$	
	64 ppm	61.3 ppm	45 ppm	43 ppm
72		84.0		16.0
95.3		79.8		20.2
$t = \infty$:				
100% Exo	6.5	22.3		71.2
		28.8		
100% Endo	71.2	22.3		6.5
		93.5		

Die Reaktion erfolgte bei Raumtemperatur sehr langsam. Das Signal bei 64 ppm ($(\text{MeSB})_2\text{S}_3$) ist im Laufe der Zeit nur als Schulter des $\text{B}(\text{SMe})_3$ -Signals zu erkennen. Ebenso überlagern das 43 ppm- und das 45 ppm-Signal zu einem. Da die Intensität des Signals bei 61.3 ppm abnimmt und dies nicht zu einer starken Zunahme der Schulter bei 64 ppm führt, muß die Reaktion nach dem Exomechanismus verlaufen.

35. Versuch: Reaktion von 2.3.4.5-Tetramethyl-1.3.4-thiadiaz-2.5-diborolidin (24) mit Bortribromid

a) Ansatz: 154.8 mg (1.091 mmol) 24, 342.6 mg (4.074 mmol) C_6D_6 und 443.0 mg (1.768 mmol) BBr_3 .

Signallagen und Intensitäten:

Zeit [min]	MeBBr_2	Addukt			Addukt
			Me-B-S-B-Me	Br-B-S-B-Br	
	62.9 ppm	43.8 ppm	39.3 ppm	30.9 ppm	1.1 ppm
0.5	46.3	1.9	8.6	42.0	1.2
1.5	46.9	1.9	8.0	42.2	1.1
$t = \infty$ (ber.)	44.8	-	10.5	44.8	-

Die Signale bei 43.8 und 1.1 ppm werden einem Dimeren von 25 (siehe Abschnitt 2.3.1) zugeordnet. Ihre Intensitäten müssen also dem Signal bei 30.9 ppm zugeordnet werden. Somit hat

das System bereits unmittelbar nach dem Auftauen vollständig abreagiert.

b) Ansatz: 194.5 mg (1.371 mmol) nn_{24} , 286.8 mg (3.410 mmol) C_6D_6 und 648.2 mg (2.595 mmol) $^1\text{BBr}_3$. Unmittelbar nach dem Auftauen wurden folgende chemische Verschiebungen und Intensitäten ^1B -NMR-spektroskopisch beobachtet:

Zeit	MeBBr_2	Addukt	$\text{Me}-\text{B} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{S} \diagup \end{array} \text{B}-\text{Me}$	BBr_3	$\text{Br}-\text{B} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{S} \diagup \end{array} \text{B}-\text{Br}$	Addukt
	62.9 ppm	43.8 ppm	39.3 ppm		30.9 ppm	1.1 ppm
3 min beobachtet	87.9	-	4.2	-	7.9	-
0 (ber.)	-	-	91.7	8.3	-	-
100% Exo	8.3	-	4.9	-	86.8	-
100% Endo	86.8	-	4.9	-	8.3	-

Der Austausch der Liganden $-\text{CH}_3$ gegen $-\text{Br}$ erfolgt also als Borylgruppenaustausch.

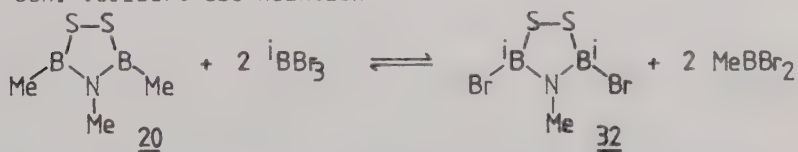
36. Versuch: Reaktion von 3.4.5-Trimethyl-1.2.4-dithiaaza-3.5-diborolidin (20) mit Bortribromid

a) 49.4 mg (0.125 mmol) des 1 : 1-Adduktes 20· BBr_3 wurden in 447.9 mg (4.861 mmol) Toluol und 161.5 mg (1.920 mmol) C_6D_6 auf 72° erhitzt und bei dieser Temperatur ^1B -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Intensitäten und Signalzuordnungen sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

Zeit	MeBBr_2	$(\text{BrB})_2\text{S}_3$	<u>20</u>	<u>31</u>	BBr_3	Borazine	
[min]	62.9	57.6	54.3	43.5	38.9	29.7	23.9 ppm
0 (ber.)	-	-	66.7	-	33.3	-	-
2	1.4	67.1	1.0	30.5			
5	1.7	67.3	1.0	29.9			
15	2.1	67.2	1.0	29.7			
45	3.5	65.6	2.5	27.4		1.0	

Zeit [min]	MeBBr ₂	(BrB) ₂ S ₃	<u>20</u>	<u>31</u>	BBr ₃	Borazine	
	62.9	57.6	54.3	43.5	38.9	29.7	23.9 ppm
55	5.0	63.8		3.0	26.7	1.5	
145	11.0	63.4		5.8	19.9	2.3	
155	11.9	63.1		5.4	19.5	1.6	
225	13.2	59.1		8.2	16.0	2.0	1.5
245	13.9	57.9		8.4	15.3	3.0	1.5
385	18.1	54.4		10.5	11.0	3.6	2.4
505	18.8	52.8		13.5	9.2	3.7	2.1
565	19.4	52.5		14.8	8.8	3.1	1.3
805	21.7	51.4		16.7	5.7	3.1	1.4

b) Ansatz: 145.2 mg (1.002 mmol) ⁿⁿ20, 152.5 mg (1.1813 mmol) C₆D₆ und 472.2 mg (1.890 mmol) ¹BBr₃. Die Reaktion wurde bei 80°C durchgeführt und ¹¹B-NMR-spektroskopisch vermessen. Verläuft die Reaktion



wie angegeben zu 100% nach dem Endoreaktionsweg, so müssen die Summen der ¹¹B-NMR-Intensitäten von 20 und MeBBr₂, sowie von 32 und BBr₃ im Rahmen der Meßgenauigkeit während der Reaktion konstant bleiben.

Signallagen und Intensitäten:

Zeit [min]	MeBBr ₂	<u>20</u>	<u>32</u>	BBr ₃	I _{MeBBr₂} + I _{<u>20</u>}	I _{BBr₃} + I _{<u>32</u>}
	63 ppm	54 ppm	43 ppm	39 ppm		
0 (ber.)	-	91.6	-	8.4	91.6	8.4
3	8.7	85.8	-	5.5	94.5	5.5
6	20.2	73.4	0.8	5.6	93.6	6.4
16	29.5	64.7	1.7	4.1	94.2	5.8
22	37.2	57.0	2.5	3.3	94.2	5.8
34	41.3	50.2	4.5	4.0	91.5	8.5
40	48.2	44.7	4.2	2.8	92.9	7.1

Die Intensitätssummen bleiben zeitlich konstant bzw. ändern sich nicht in systematischer Weise. Der Endoaustausch ist somit belegt.

37. Versuch: Reaktion von 2-Brom-1.3.2-dithiaborolan (28) mit BBr_3

In einem typischen Versuch wurden 271.8 mg (1.486 mmol) $^n\text{28}$ in 235.4 mg (2.799 mmol) C_6D_6 mit 369.5 mg (1.479 mmol) $^i\text{BBr}_3$ umgesetzt. In dem nach 5 Minuten aufgenommenen ^{11}B -NMR-Spektrum sind zwei gleich intensive Signale bei 57.0 ppm und bei 30.2 ppm zu sehen. Um 1.2 ppm und um -5 ppm bilden sich sehr schlanke Signale. Im Laufe der Zeit wächst ein Signal bei -5.1 ppm am stärksten heraus. Es wird einem Addukt $(\text{Br}_2\text{B-S}(\text{CH}_2)_2\text{-S-BBr}_2)_n$ zugeschrieben. Dieses kristallisiert langsam aus, wurde jedoch noch nicht näher untersucht. Abbildung 19 in Abschnitt 2.3.2.1 zeigt die zugehörigen ^{11}B -NMR-Spektren. Bei der Umsetzung von 246.2 mg (1.346 mmol) $^n\text{28}$ mit 302.5 mg (1.207 mmol) $^i\text{BBr}_3$ in 226.3 mg (2.691 mmol) wird ein völlig identisches Ergebnis erzielt. Dies bedeutet, daß die Äquilibration sehr rasch verläuft.

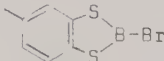
Vergleich der ^{13}C - und ^1H -Signale von 28 und dem Reaktionsgemische aus 28 und BBr_3 :

	<u>28</u>	<u>28</u> + BBr_3
^1H :	2.94 ppm	2.90 ppm
^{13}C :	40.0 ppm	39.7 ppm

38. Versuch: Umsetzung von 2-Brom-4.5-methylbenzo-1.3.2-dithiaborol (55) mit Bortribromid

Ansatz: 112 mg (0.459 mmol) $^n\text{55}$, 335.7 mg (3.992 mmol) C_6D_6 und 130.0 mg (0.520 mmol) $^i\text{BBr}_3$. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur ^{11}B -NMR-spektroskopisch verfolgt.

Signallagen und Intensitäten:

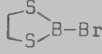
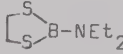
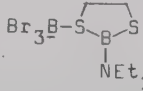
Zeit [min]		BBr_3
	52.6 ppm	38.8 ppm
0 (ber.)	90.2	9.8
2	77.8	22.8
10	55.1	44.9
14	52.8	47.2
21	48.8	51.2
84	48.3	51.7
t=	46.9	53.1

Die Angleichung der Signalintensitäten spricht für den endo-cyclischen Borylgruppenaustausch (siehe Abb. 20 in Abschnitt 2.3.2.1).

39. Versuch: Umsetzung von 2-Diethylamino-1.3.2-dithiaborolan (54) mit Bortribromid

Ansatz: 239.4 mg (1.367 mmol) 54 , 269.2 mg (3.201 mmol) C_6D_6 und 89.8 mg (0.359 mmol) $\text{}^1\text{BBr}_3$. Die Umsetzung erfolgte bei Raumtemperatur.

Signallagen und Intensitäten in den $\text{}^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren:

Zeit [min]			$\text{Br}_2\text{B-NEt}_2$	
	58.8 ppm	44.6 ppm	25.1 ppm	-14.5 ppm
0 (ber.)	-	97.5	-	2.5
2.5	1.7	92.5	1.0	4.8
5	2.5	91.0	1.5	5.1
7	3.4	88.3	2.2	6.1
9	4.6	86.1	3.3	6.0
11	5.7	84.0	4.0	6.3
13	6.4	82.1	5.2	6.2

Zeit [min]	58.8 ppm	44.6 ppm	25.1 ppm	-14.5 ppm
15	8.5	79.5	5.8	6.2
19	10.1	76.8	7.2	5.9
23	12.3	73.7	8.4	5.6
24	12.1	74.0	8.8	5.1
33	16.0	69.0	11.2	3.8
53	20.0	64.5	13.5	1.9
94	22.4	62.1	15.1	0.4
117	22.8	61.8	15.4	0.0
207	23.0	61.3	15.6	0.0
3 d	21.4	62.0	16.6	0.0

Zur graphischen Darstellung siehe Abb. 21 in Abschnitt 2.3.2.2.

40. Versuch: Darstellung eines Adduktes (59) aus 2-Di(isopropyl)amino-1.3.2-dithiaborolan (58) und Bortri-bromid

Zu einer Lösung von 2.10 g (10.3 mmol) 58 in 8 ml Pentan wurde bei -70°C eine Mischung aus 2.58 g (10.3 mmol) und 2 ml Pentan getropft. Es fiel sofort ein farbloser Niederschlag aus. Das Überstehende Pentan wurde abdekantiert und der Rückstand noch zweimal mit kaltem Pentan gewaschen. Restliches Lösungsmittel wurde bei -10°C im Hochvakuum abkondensiert. Auf diese Weise ließen sich 4.2 g (9.3 mmol, 90.3%) Addukt isolieren. Die Verbindung zersetzt sich bei Raumtemperatur langsam in Bromdithiaborolan und Di(isopropyl)aminodibromboran, wie ^{11}B -NMR-spektroskopisch leicht nachgewiesen werden kann.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{B}_2\text{Br}_3\text{NS}_2$ (453.7)

ber. C 21.18 H 4.00 N 3.09

gef. C 20.87 H 4.42 N 3.05

NMR-Daten:

^{13}C :	$\delta_{\text{C}_1} = \delta_{\text{C}_1'} = 36.7 \text{ ppm}$	für <u>58</u> :	$\delta_{\text{C}_1} = 35.7 \text{ ppm}$
	$\delta_{\text{C}_2} = \delta_{\text{C}_2'} = 53.1 \text{ ppm}$		$\delta_{\text{C}_2} = 51.0 \text{ ppm}$
	$\delta_{\text{C}_3} = \delta_{\text{C}_3'} = 21.8 \text{ ppm}$		$\delta_{\text{C}_3} = 22.4 \text{ ppm}$

^1H :	$\delta_{\text{H}_1} = \delta_{\text{H}_1'} = 0.77 \text{ ppm}$	für <u>58</u> :	$\delta_{\text{H}_1} = 1.13 \text{ ppm}$
	$\delta_{\text{H}_2} = \delta_{\text{H}_2'} = 3.32 \text{ ppm}$	Septetts	$\delta_{\text{H}_2} = 3.48 \text{ ppm}$
	$\delta_{\text{H}_3} = \delta_{\text{H}_3'} = 2.64 \text{ ppm}$	Dubletts ($^3J=7\text{Hz}$)	$\delta_{\text{H}_3} = 2.80 \text{ ppm}$

^{11}B :	$\delta_{^{11}\text{B-Ring}} = 41.6 \text{ ppm } (28^\circ\text{C}); 40.4 \text{ ppm } (-10^\circ\text{C});$
	$\delta_{^{11}\text{B-Ring}} = -14.5 \text{ ppm}$

Das Adduktssignal im ^{11}B -NMR-Spektrum in Toluol/ C_6D_6 ändert seine Lage bei tiefer Temperatur nicht (gemessen bis -20°C).

41. Versuch: Darstellung eines Adduktes (60) aus 3.4.5-Trimethyl-1.2.4-dithiaaza-3.5-diborolidin (20) und Bortribromid

In 4 ml Pentan wurden 1.05 g (7.25 mmol) 20 gelöst. Zu dieser Lösung wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 1.82 g (7.25 mmol) BBr_3 langsam unverdünnt zugetropft. Nach etwa zwei Minuten begann die Kristallisation des Addukts, die durch Stehenlassen über Nacht im Tiefkühlschrank vervollständigt wurde. Die klare, farblose, überstehende Lösung wurde abpipettiert, der Rückstand in der Kälte mit 15 ml Pentan versetzt und unter Stickstoffdruck abgefritten.* Die Pentanlösungen wurden vereinigt und erneut gekühlt, worauf sich wieder Kristalle abschieden, die ebenso abgefritten wurden.

zu *): Vakuum ist zu vermeiden, da in einem anderen Ansatz beim Abfritten unter Vakuum das Addukt unter Abgabe von BBr_3 zerfallen war.

Beide Kristallfraktionen wurden zunächst im Stickstoffstrom und anschließend 20 Minuten bei -50°C im Vakuum bei 10^{-2} Torr getrocknet. Die Ausbeute aus den ersten beiden Fraktionen betrug 1.5 g (53%) 60.

Durch Kühlung der Mutterlaugen auf -60°C konnten insgesamt weitere 0.7 g Addukt isoliert werden, sodaß die Gesamtausbeute auf 77% stieg. Diese weiteren Kristallfraktionen waren jedoch leicht gelblich gefärbt.

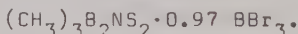
Das Addukt muß im Tiefkühlschrank aufbewahrt werden, da es bei Raumtemperatur merklich BBr_3 abspaltet.



ber. C 9.11 H 2.29 N 3.54

gef. C 9.32 H 2.72 N 3.98

Die Analysendaten zeigen bereits einen geringen Verlust an BBr_3 an. Sie sprechen für eine Formel:



Die ^{11}B -NMR-Daten des Addukts finden sich in Versuch 43a.

42. Versuch: Versuch zur Darstellung eines 1 : 1-Adduktes (62) aus 3.5-Bis(diisopropylamino)-1.2.4.3.5-trithiadiborolan (61) und Bortribromid

In 40 ml eines 1 : 1-Gemisches aus Pentan und Methylenchlorid wurden 2.68 g (8.4 mmol) 62 gelöst und bei Raumtemperatur rasch mit 2.11 g (8.4 mmol) BBr_3 versetzt. Beim Abkühlen auf -70°C erhielt man einen farblosen Niederschlag. Dieser wurde bei Raumtemperatur wieder in Lösung gebracht. Durch langsame Kristallisation bei 5°C fielen farblose Nadeln an. Die überstehende Lösung wurde abpipettiert und die Kristalle bei -40°C im Hochvakuum getrocknet.

Analysen:

Die C,H-Analysendaten zeigen, daß nur mehr relativ wenig BBr_3 addiert ist. Sie sprechen für eine Formel



Verhältnis

Ring : BBr ₃	C _{ber.}	H _{ber.}
1 : 1	25.34	4.96
1 : 0.5	32.50	6.36
1 : 0.33	35.88	7.03

gefunden: C 33.44 H 6.81

¹¹B-NMR-Signale in C₆D₆ bei Raumtemperatur:

δ = 42.5 ppm (freier Ring: 45 ppm)

δ = 14.3 ppm (freies BBr₃: 39 ppm)

43. Versuch: Stabilitätsbestimmung der Addukte 60 und 62

Es wurden ¹¹B-NMR-spektroskopisch die Signallagen der BBr₃-Addukte an 20 und 61 in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen und daraus die Gleichgewichtskonstanten der Reaktion bestimmt:



K_x ist definiert als:

$$K_x = \frac{x_A}{x_R \cdot x_{\text{BBr}_3}}$$

in Molzahlen:

$$K_x = \frac{\frac{n_A}{n_{\text{ges}}}}{\frac{n_R}{n_{\text{ges}}} \cdot \frac{n_{\text{BBr}_3}}{n_{\text{ges}}}} \quad \text{mit } n_{\text{ges}} = n_A + n_R + n_{\text{BBr}_3} + \sum n_L$$

Σ n_L : Summe der Molzahlen der Lösungsmittel

umgeformt ergibt sich:

$$K_x = \frac{n_A \cdot n_{\text{ges}}}{n_R \cdot n_{\text{BBr}_3}}$$

Die gemessene chemische Verschiebung des teilweise addierten BBr₃, δ(T), setzt sich zusammen aus den chemischen Verschiebungen des freien und vollständig addierten BBr₃ und ihrem relativen Anteil am Gleichgewicht¹¹⁶⁾:

$$\delta(T) = p_A \cdot \delta_A + p_{BBr_3} \cdot \delta_{BBr_3}$$

$$p_A + p_{BBr_3} = 1$$

$$p_A = 1 - p_{BBr_3} \quad \text{bzw. nach umformen:} \quad p_{BBr_3} = \frac{\delta(T) - \delta_A}{\delta_{BBr_3} - \delta_A}$$

$$\delta_{BBr_3} = 39 \text{ ppm}$$

δ_A wird durch Extrapolation von $\delta(T)$ für $T \rightarrow 0$ bestimmt.
Eine Lösung von 20 und BBr_3 im Verhältnis 1 : 1 in Toluol/
 C_6D_6 (siehe unter a)) wurde auf $-70^\circ C$ gekühlt und ergab
folgende Werte für $\delta(T)$:

T (K)	303	273	253	243	233	223	213	203
$\delta(T)$ [ppm]	22.6	5.9	-5.1	-8.4	-10.3	-11.3	-12.0	-12.6

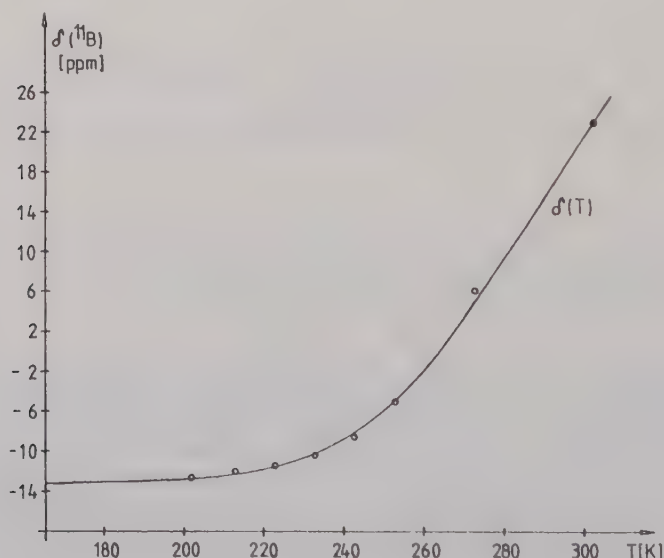


Abb. 40: Chemische Verschiebung von BBr_3 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Aus der graphischen Darstellung in Abbildung 40 wurde δ_A zu -14.0 ppm bestimmt. Dieser Wert steht in guter Überein-

stimmung mit dem für das Addukt 56 gefundenen Wert (-14.5 ppm). Sind m_R und m_{BBr_3} die Einwaagen an BBr_3 und Ring in mmol, so sind die tatsächlich am Gleichgewicht beteiligten Molzahlen:

$$n_{BBr_3} = p_{BBr_3} \cdot m_{BBr_3} \quad \text{bzw.}$$

$$n_R = m_R - m_{BBr_3} + n_{BBr_3} \quad (\text{für } m_R = m_{BBr_3} \text{ gilt } n_R = n_{BBr_3})$$

$$n_A = (1 - p_{BBr_3}) \cdot m_{BBr_3}$$

$$n_{\text{ges}} = n_{BBr_3} + n_A + n_R + \sum n_L$$

Durch Einsetzen obiger Beziehungen erhält man:

$$n_{\text{ges}} = p_{BBr_3} \cdot m_{BBr_3} + m_R + \sum n_L$$

Somit ist K_x aus den Einwaagen und der Messung von $\delta(T)$ bestimmbar.

a) Adduktbildung zwischen 20 und BBr_3 :

Es wurde das 1 : 1-Addukt eingesetzt, das in Lösung wieder teilweise dissoziiert. Die in Spuren festgestellte Abreaktion analog (2.35) blieb unberücksichtigt. Das Signal der Ringboratome liegt bei Raumtemperatur bei 54.4 ppm und wird bei tiefer Temperatur wenig nach tiefem Feld (55.9 ppm bei 230 K) verschoben.

1. Ansatz: 19.5 mg (0.049 mmol) 20· BBr_3 , 18.4 mg (0.219 mmol) C_6D_6 und 261.9 mg (2.842 mmol) Toluol.

Meßergebnisse:	T [K]	221	232	242	250	261	271
	$\delta(T)$ [ppm]	-5.2	-0.8	6.1	12.0	19.8	26.0

2. Ansatz: 25.8 mg (0.065 mmol) 30 BBr_3 , 34.4 mg (0.409 mmol) C_6D_6 und 525.0 mg (5.698 mmol) Toluol.

Meßergebnisse:	T [K]	222	231	241	256	271
	(T) [ppm]	-3.7	1.4	8.4	19.9	28.3

3. Ansatz: 43.8 mg (0.111 mmol) $\underline{\underline{20}}$ BBr_3 , 34.4 mg (0.409 mmol) C_6D_6 und 193.5 mg (2.100 mmol) Toluol.

Meßergebnisse: T [K] 222 234 250 260 275
 (T) [ppm] -10.3 -7.4 -0.8 5.2 15.0

In den folgenden Tabellen sind die für die Bestimmung der thermodynamischen Parameter notwendigen Daten zusammengestellt:

für Ansatz 1:

T	$\frac{1}{T}(10^3)$	(T)	$n_A(10^3)$	$n_R=n_{\text{BBr}_3}(10^3)$	n_{ges}	K_x	$\ln K_x$
K	K^{-1}	ppm	mmol	mmol	mmol		
221	4.52	-5.2	41.2	8.2	3.119	1911	7.6
232	4.31	-0.8	37.0	12.3	3.123	764	6.6
242	4.13	6.1	30.7	18.6	3.129	278	5.6
250	4.00	12.0	25.1	24.2	3.135	134	4.9
261	3.83	19.8	17.9	31.4	3.142	57	4.0
271	3.69	26.0	12.1	37.2	3.148	28	3.3

für Ansatz 2:

T	$\frac{1}{T}(10^3)$	(T)	$n_A(10^3)$	$n_R=n_{\text{BBr}_3}(10^3)$	n_{ges}	K_x	$\ln K_x$
K	K^{-1}	ppm	mmol	mmol	mmol		
222	4.50	-3.7	52.6	12.7	6.455	2116	7.7
231	4.33	1.4	46.3	19.0	6.461	829	6.7
241	4.15	8.4	37.7	27.6	6.470	320	5.8
256	3.91	19.9	23.5	41.8	6.484	87	4.5
271	3.69	28.3	12.8	52.5	6.495	30	3.4

für Ansatz 3:

T	$\frac{1}{T}(10^3)$	(T)	$n_A(10^3)$	$n_R=n_{BBBr_3}(10^3)$	n_{ges}	K_x	$\ln K_x$
K	K ⁻¹	ppm	mmol	mmol	mmol		
222	4.50	-10.3	103.0	7.8	2.628	4499	8.4
234	4.27	-7.4	97.0	13.9	2.634	1331	7.2
250	4.00	-0.8	83.2	27.6	2.647	289	5.7
260	3.85	5.2	70.7	40.1	2.660	117	4.8
275	3.64	15.0	50.2	60.6	2.680	37	3.6

Die Fehlerrechnung wurde mit folgenden angenommenen Standardabweichungen s durchgeführt:

$$s_{\delta BBBr_3} = \pm 0.2 \text{ ppm}, \quad s_{\delta A} = \pm 0.3, \quad s_{\delta(T)} = \pm 0.3,$$

$$s_{m_{BBBr_3}} = \pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ g}, \quad s_{m_{Ring}} = \pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ g}, \quad s_{m_L} = \pm 3 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

Daraus ergaben sich maximale Standardabweichungen für $\ln K_x$ von ± 0.3 . Aus den Geraden $\ln K_x$ gegen $\frac{1}{T}$ wurden die thermodynamischen Parameter gewonnen. Die Werte aus den Ansätzen 1 und 2 liegen auf einer Geraden, die aus dem 3. Ansatz auf einer eigenen Geraden.

Aus den Achsenabschnitten folgt:

$$\Delta S_{1,2} = -128 (\pm 14) \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\Delta S_3 = -137 (\pm 13) \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

Aus den Steigungen folgt:

$$\Delta H_{1,2} = -43.2 (\pm 3.7) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_3 = -45.9 (\pm 3.5) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Die zugehörigen Standardabweichungen wurden mit Hilfe der Extremgeraden ermittelt. Die im Rahmen der Meßgenauigkeit liegenden Abweichungen der Resultate aus dem dritten Ansatz sind höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß in die-

sem Versuch die Konzentration an eingesetztem Addukt größer als in den anderen war. Dadurch ist der Fehler größer, der durch das Rechnen mit Konzentrationen anstatt Aktivitäten entsteht.

b) Adduktbildung zwischen 61 und BBr_3 :

1. Ansatz: 47.3 mg (0.149 mmol) 61, 36.2 mg (0.145 mmol) BBr_3 und 650.6 mg (7.061 mmol) Toluol.
2. Ansatz: 109.8 mg (0.345 mmol) 61, 72.6 mg (0.290 mmol) BBr_3 und 145.5 (1.731 mmol) C_6D_6 und 561.6 mg (6.095 mmol) Toluol.
3. Ansatz: 109.8 mg (0.345 mmol) 61, 79.5 mg (0.317 mmol) BBr_3 , 123.8 mg (1.473 mmol) C_6D_6 und 536.2 mg (5.819 mmol) Toluol.

δ_A wurde wie unter Punkt a) durch Extrapolation bestimmt. Es ergab sich zu -10 ppm. ΔH und ΔS wurden aus der Geraden $\ln K_x$ gegen $\frac{1}{T}$ ermittelt. Die maximalen Standardabweichungen von $\ln K_x$ wurden unter den gleichen Voraussetzungen wie unter 43a berechnet und betragen wiederum ± 0.3 . Die Fehler von ΔH und ΔS wurden aus den Extremgeraden bestimmt.

Ergebnisse: $\Delta S = -99 (\pm 8) \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$

$$\Delta H = -39.2 (\pm 2.0) \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Daten hierzu siehe nächste Seite.

T	$\frac{1}{T}(10^3)$	(T)	$n_A(10^3)$	$n_B(10^3)$	$n_{HBr_3}(10^3)$	n_{ges}	K_x	$\ln K_x$
K	K ⁻¹	ppm	mmol	mmol	mmol	mmol		
Ansatz 1:								
220	4.55	-8.1	138.9	9.8	5.6	7.215	18262	9.8
235	4.26	-6.2	133.3	15.4	11.2	7.221	5581	8.6
250	4.00	-2.3	121.8	26.9	22.7	7.232	1443	7.3
265	3.77	3.0	106.2	42.5	38.3	7.248	473	6.2
290	3.45	14.2	73.1	75.6	71.4	7.281	99	4.6

Ansatz 2:

215	4.65	-9.0	283.9	61.2	5.9	8.177	6429	8.8
220	4.55	-8.1	278.6	66.5	11.2	8.182	3061	8.0
230	4.35	-8.8	282.7	62.4	7.1	8.178	5218	8.6
245	4.08	-7.4	274.4	70.7	15.4	8.186	2063	7.6
268	3.73	-2.1	243.1	102.0	46.7	8.218	419	6.0
290	3.45	7.8	184.5	160.6	105.3	8.276	90	4.5
314	3.19	18.8	119.5	225.6	170.3	8.341	26	3.3
330	3.03	24.7	84.6	260.5	205.2	8.376	13	2.6

Ansatz 3:

220	4.55	-8.9	310.2	34.9	7.1	7.644	9570	9.2
231	4.33	-8.4	306.9	38.2	10.4	7.648	5908	8.7
248	4.03	-6.6	295.3	49.8	22.0	7.659	2064	7.6
268	3.73	-1.8	264.2	80.9	53.1	7.690	473	6.2
290	3.45	7.0	207.2	137.9	110.1	7.747	106	4.7
314	3.19	17.2	141.2	203.9	176.1	7.813	31	3.4

44. Versuch: Umsetzung von Bis(diisopropylamino)trithiadi-
borolan (61) mit Bortribromid

Ansatz: 118 mg (0.373 mmol) $^{nn}\underline{61}$, 834.7 mg (9.925 mmol) C_6D_6
und 382.1 mg (1.530 mmol) $^iBBr_3$.

Bei Raumtemperatur erfolgt keine merkliche Reaktion. Man beobachtet zwei ^{11}B -NMR-Signale bei 28.1 ppm ($h1/2 = 32Hz$) für BBr_3 , das im raschen Gleichgewicht



steht, und bei 40.8 ppm ($h1/2 = 388Hz$) für die Ring-Boratome. Beim Aufheizen erfolgt Abreaktion zum Brom-substituierten Ring und Diisopropylamino-dibromboran. Die ^{11}B -NMR-Spektren der Umsetzung und die Signalzuordnung sind in Abschnitt 2.5 abgebildet.

7.3 Versuche zu Kapitel 3

45. Versuch: Reaktion von 3,5-Bis(dimethylamino)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (4) mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung

- a) 110.1 mg 4 (0.54 mmol) wurden in einem NMR-Röhrchen mit 0.19 ml einer 1.87 M Lösung von BH_3 in THF (0.36 mmol) versetzt. Dies entspricht einem Hydridwasserstoff auf eine Dimethylaminogruppe. Das nach kurzer Zeit registrierte ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte Signale bei 63.8, 44.6, 39.5, 29.0 (Dublett), 19, 6 Signale im Bereich von 10-0, -5.8 und -17.5 ppm (Sextett).
- b) 133.1 mg 4 (0.65 mmol) wurden in einem NMR-Röhrchen mit 0.46 ml einer 1.87 molaren Lösung von BH_3 in THF (0.87 mmol) versetzt, was zwei Hydridwasserstoffe pro Dimethylaminogruppe bedeutet. Das nach einiger Zeit registrierte ^{11}B -NMR-Spektrum wies Signale bei 64.9, 60.8 (Dublett), 47.6, 44.9, 40.7, 37.6, 29, 7.3, 5.2 (Dublett), -1.0, -5.2 und -17.6 ppm (Sextett) auf.

46. Versuch: Reaktion von Bis(dimethylamino)trithiadiborolan (4) mit Tetrapropyldiboran(6)

87.0 mg (0.42 mmol) 4 wurden mit der doppelten stöchiometrischen Menge Tetrapropyldiboran(6) in THF umgesetzt. Das Diboranderivat wurde durch Äquilibration von $\text{B}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ hergestellt. Aufgrund des ^{11}B -NMR-Spektrums enthielt es geringe Mengen weiterer Komproportionierungsprodukte. Das nach 15 Minuten aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt im wesentlichen Signale bei 86.0 ppm ($\text{B}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$), -17.7 ppm ($\mu\text{-(CH}_3)_2\text{NB}_2\text{H}_5$) und bei 45.1 ppm ($(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{B-N(CH}_3)_2$ und 4).

Nach Abziehen des Lösungsmittels und Aufnehmen des Rückstandes in C_6D_6 ergaben sich Signale bei 71.4, 46.5, 44.7 und 5.2 ppm (Dublett, $J_{\text{BH}}=120 \text{ Hz}$). Schwache Signale traten auf bei 65, 40, 38, 30 und 21 ppm.

47. Versuch: Umsetzung von 4 mit Bis(tetramethylen)diboran(6)

100 mg 4 wurden mit einem Überschuß des Diboranderivates ¹⁴⁴ in C₆D₆ versehen. Das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigte anfangs Signale bei 60.9, 45.1 (= 4), 28.5, 15.8 und 4.3 ppm. Nach 4 Tagen war das Signal bei 60.9 ppm verschwunden, während zusätzlich Signale bei 79.1, 71.2, 64.8, 5.1 und -6.4 ppm auftraten.

48. Versuch: Umsetzung von Dibromtrithiadiborolan (2) mit 9-Borabicyclo-[3.3.1]-nonan (9-BBN)

115.7 mg (0.47 mmol) 9-BBN wurden in 270.2 mg (3.21 mmol) C₆D₆ gelöst und mit 147 mg (0.53 mmol) 2 versetzt. Nach 15 Minuten zeigte das ¹¹B-NMR-Spektrum Signale bei 83.9 ppm (9-BBN-Br), 62.4 ppm (BrBS₃BH) mit ¹J_{BH}=164 Hz, 61.0 ppm (H₂B₂S₃) mit ¹J_{BH}=161 Hz, 57.5 ppm (Br₂B₂S₃) und 27.9 ppm (9-BBN).

49. Versuch: Reaktion von Bis(ethylthio)trithiadiborolan (3) mit 9-BBN

Etwa gleiche Mengen (~ 1 mmol) beider Reaktionspartner wurden in ca. 300 mg C₆D₆ umgesetzt. Die Reaktion von 9-BBN mit 3 erfolgte langsamer als mit 2. In dem nach ungefähr 30 Minuten aufgenommenen ¹¹B-NMR-Spektrum waren Signale bei 77.4 ppm (9-BBN-S(C₂H₅)), 64.7 ppm (3), 61.3 ppm (EtSBS₃BH und H₂B₂S₃) mit ¹J_{BH}=159 Hz, 28.0 ppm (9-BBN) und noch drei weitere breite Signale bei 13.2, 1.2 und -10.8 ppm zu beobachten.

50. Versuch: Darstellung von 1.2.4.3.5-Trithiadiborolan-Trime-thylamin (83)

Zu 4.88 g (20 mmol) 9-BBN in 60 ml Hexan wurden 2.06 g (10 mmol) 4 hinzugefügt. Nach zweistündigem Rühren bei Raum-

temperatur wurde alles flüchtige abkondensiert. Das ^{11}B -NMR-Spektrum des Kondensats zeigte nur ein Signal bei 61.3 ppm mit $^1J_{\text{BH}}=160$ Hz. Das Kondensat wurde durch Abfritten von Unlöslichem befreit und in der Kälte mit $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ (etwa 30 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde dann etwa 5 Minuten bei 0° gerührt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und überschüssiges Trimethylamin rasch abkondensiert. Zurück blieben etwa 800 mg ($\sim 45\%$) Addukt, das sich ab 70°C zersetzte.

$\text{C}_3\text{H}_{11}\text{B}_2\text{NS}_3$ (179.0)

ber. C 20.14 H 6.20 N 7.83

gef. C 19.66 H 6.19 N 7.70

NMR-Spektren in C_6D_6 :

$\delta^1\text{H} = 1.67$ ppm, $\delta^{11}\text{B} = 61.7$ ppm, $^1J_{\text{BH}} = 152$ Hz,
und $\delta^{11}\text{B} = 8.5$ ppm, $^1J_{\text{BH}} = 130$ Hz

Massenspektrum:

Den Peaks mit den isotopenbereinigten Massenzahlen und den höchsten Intensitäten sind folgende Ionen zuzuordnen:

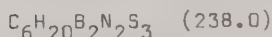
$\frac{m}{e} = 120$ ($\text{H}_2\text{B}_2\text{S}_3^+$, I = 100%); $\frac{m}{e} = 59$ und $\frac{m}{e} = 58$ ($\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ und $\text{H}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2^+$, I = 95%); $\frac{m}{e} = 76$ (HBS_2^+ , I = 92%)

IR-Spektrum siehe Abbildung 24 in Abschnitt 3.5.

51. Versuch: Darstellung von 1.2.4.3.5-Trithiadiborolan-Bis-(trimethylamin)

5.33 g (21.8 mmol) 9-BBN wurden mit 25 ml Toluol versetzt. Die Zugabe von 2.11 g (10.2 mmol) $[(\text{CH}_3)_2\text{NB}]_2\text{S}_3$ erfolgte als Feststoff, rasch und ohne Kühlung. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur (gelbe Lösung) wurden 40 mmol $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ zur Reaktionsmischung kondensiert, wobei die Toluollösung auf -78°C gekühlt wurde. Nach dem Auftauen rührte man solange bei Raumtemperatur bis alles gelöst war. Dann kondensierte man anschließend das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wurde

mit Hilfe einer Umlauffritte 20 Stunden lang mit Pentan extrahiert. Die verbliebene, in Pentan unlösliche Substanz wurde z.T. in Toluol gelöst, vom Unlöslichen abgefrittet und mit Pentan erneut ausgefällt. Nach mehrmaligem Waschen der Substanz mit Pentan wurde im Hochvakuum getrocknet. Sie verliert dabei langsam Trimethylamin, wie die Analysendaten, die nach verschiedener Trockenzeit gewonnen wurden, zeigen. Die Ausbeute beträgt etwa 1 g (~40%).



ber. C 30.27 H 8.47 N 11.77

gef. C 28.25 H 7.48 N 9.47 (10 min)

gef. C 26.52 H 7.00 N 8.88 (30 min)

$\delta^{11}\text{B}$ in Toluol/ C_6D_6 : 8.9 ppm ($^1\text{J}_{\text{BH}} = 120$ Hz)

IR-Spektrum siehe Abbildung 24 in Abschnitt 3.5.

52. Versuch: Darstellung einer Lösung von 1,3-Dithiaborolan in THF⁵⁸⁾

1.88 g (20 mmol) Ethylendithiol in 9 ml THF wurden unter Eiskühlung zu 14.2 ml einer 1.41 M Lösung von BH_3 in THF (20 mmol) getropft. Die Zutropfdauer betrug etwa eine Stunde. Anschließend wurde noch 3 Tage gerührt, obwohl die Gasentwicklung bereits nach 6 Stunden offensichtlich beendet war. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei 60.9 ppm ($^1\text{J}_{\text{BH}} = 155$ Hz) und ein Singulett bei 64.1 ppm mit etwa 5-10% der Intensität des 60.9 ppm Signals. Dieses entspricht der Verbindung $[\text{S} \text{---} \text{B} \text{---} \text{S} \text{---} \text{S} \text{---} \text{B} \text{---} \text{S}]$, die vermutlich aufgrund einer nichtstöchiometrischen Zugabe von Ethylendithiol entstanden ist. Auf diese Weise wurde eine etwa 0.75 molare Lösung von 74 in THF erhalten.

53. Versuch: Umsetzung von Bis(dimethylamino)trithiadiborolan (4) mit 9-BBN in THF

0.2 ml einer 0.512 molaren Lösung von 4 in THF (0.102 mmol) wurden mit 0.36 ml einer 0.564 M 9-BBN-Lösung in THF versetzt. Das nach 45minütiger Reaktionszeit bei Raumtemperatur aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt Signale bei 47.0 ppm (9-BBN- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), bei 45.1 ppm (4), bei 37.2 ppm (Dublett, $^1J_{\text{BH}} = 144 \text{ Hz}$, $\text{H}_2\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{THF}$), bei 5.0 ppm (Dublett, $^1J_{\text{BH}} = 130 \text{ Hz}$, $(\text{H}_2\text{B}_2\text{S}_3)_2$) und bei -2.8 ppm (μ -Dimethylamino-9-BBN). Weitere Signale bei 64 ppm ($\text{B} \begin{smallmatrix} \text{S} \text{---} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} \text{B} \text{---} \text{S} \text{---}$) und -17.5 ppm (μ -Dimethylamino-diboran) weisen auf Disproportionierung der Reaktionsprodukte hin. Die Reaktionslösung wurde kurz auf 60°C erhitzt und ^{11}B -NMR-spektroskopisch vermessen. Das ursprünglich bei 37.3 ppm gelegene Signal wurde auf 38.8 ppm verschoben. Dieses Verhalten ist typisch für Addukte.

54. Versuch: Umsetzung von Dithiaborolan (74) mit Bis(dimethylamino)trithiadiborolan (4)

66.3 mg (0.32 mmol) 4 wurden mit etwa 0.4 ml einer ca. 1 M Lösung von 74 in THF versetzt. Die beobachteten ^{11}B -NMR-Signale und deren Zuordnung werden in Abschnitt 3.6 beschrieben.

Analog wurde auch $^{11}\text{B}_4$ mit 74 in THF umgesetzt. Das Signal bei 46.3 ppm, das der $\text{S}_2\text{B-NMe}_2$ -Gruppierung entspricht, ist mit Abstand das intensivste. Bei 61.1 ppm ist noch ein Rest von 74 zu beobachten. Das zu $\text{H}_2^i\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{THF}$ gehörende Signal bei 37.6 ppm ist nur von äußerst geringer Intensität. Ein Signal des Dimeren $(\text{H}_2^i\text{B}_2\text{S}_3)_2$ tritt überhaupt nicht mehr auf. Dies spricht ohne Zweifel für einen exocyclischen Ligandenwechsel zwischen 4 und 74.

7.4 Versuche zu Kapitel 4

55. Versuch: Reaktion von Methyl- und Dimethylboriodid mit Bortribromid

Ansatz: 204.3 mg (0.818 mmol) $i\text{BBr}_3$, 192.3 mg (2.287 mmol) C_6D_6 , 44.5 mg (0.265 mmol) $(\text{H}_3\text{C})_2\text{BI}$ und 148.2 mg (0.530 mmol) CH_3BI_2 . Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur durchgeführt.

Signallagen und Intensitäten aus den ^{11}B -NMR-Spektren:

t [min]	Me_2BI Me_2BBr	MeBBR_2	MeBBRI	MeBI_2	BBR_3	Br_2BI	BrBI_2	BI_3
	79.1 ppm	63.0 ppm	57.8 ppm	50.0 ppm	38.8 ppm	26.7 ppm	11.5 ppm	-7.1 ppm
0 (ber.)	30.4	-	-	60.7	8.9	-	-	-
1.5	28.0	40.3	18.5	3.4	1.9	3.4	3.0	1.5
9	25.9	44.2	17.4	2.5	1.7	3.8	3.0	1.5
35.5	14.1	51.4	22.3	3.2	1.8	3.2	2.7	1.4
66.5	8.5	55.4	23.7	4.0	1.3	3.1	2.7	1.3
94.5	6.9	53.1	27.0	4.6	1.4	3.7	2.3	1.2
204.5	2.6	54.1	26.4	5.2	2.2	4.4	3.5	1.8
239.5	2.3	53.7	28.2	5.6	1.9	3.7	3.2	1.4
350	0.9	53.9	29.3	5.6	1.7	3.9	3.4	1.3
800	0.8	53.6	28.6	5.7	1.8	3.6	4.2	1.6
7 d	1.2	51.7	29.1	6.7	2.1	4.2	3.6	1.5
28 d	1.3	52.4	26.7	5.6	2.1	5.0	4.2	2.7

Graphische Darstellung siehe Abbildung 25 in Abschnitt 4.1.

56. Versuch: Umsetzung von Phenyldiiodboran mit Bortribromid

Ansatz: 282.6 mg (0.827 mmol) Ph-BI_2 , 191.6 mg (2.278 mmol) C_6D_6 und 196.9 mg (0.788 mmol) $i\text{BBr}_3$. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur durchgeführt.

Intensitäten im ^{11}B -NMR-Spektrum:

t [min]	Ph-BBr ₂	Ph-BIBr	Ph-BI ₂	BBr ₃	Br ₂ BI	BrBI	BI ₃
0 (ber.)		91.6			8.4		
5		86.8		2.6	4.2	4.2	2.3
13		79.2		4.2	6.7	6.7	3.3
20		74.8		4.9	8.3	8.0	4.0
31		70.4		5.1	9.7	9.8	5.1
65		61.1		7.4	13.3	12.1	6.1
3 d		50.2		9.1	17.1	15.9	7.6

Graphische Darstellung siehe Abbildung 26 in Abschnitt 4.2.

57. Versuch: Reaktion von Diethylaminodibromboran mit Bortribromid

Ansatz: 691.4 mg (2.768 mmol) $^i\text{BBr}_3$, 445.4 mg (5.296 mmol)

C_6D_6 und 394.6 mg (1.626 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N-BBr}_2$.

Das erste ^{11}B -NMR-Spektrum wurde nach 4minütiger Reaktionszeit bei Raumtemperatur aufgezeichnet. Es enthält die beiden Signale für BBr_3 (38.9 ppm) und Et_2NBBr_2 (25.7 ppm) im Verhältnis 62 : 38. Dies entspricht im Rahmen der Meßgenauigkeit genau dem für statistische Verteilung der Boratome erwarteten Verhältnis von 63 : 37 und bleibt zeitlich konstant. Hätte keine Reaktion stattgefunden, so wären die Peaks im Verhältnis von 14 : 86 aufgetreten. Die rasche Amingruppenübertragung ist somit nachgewiesen.

58. Versuch: Umsetzung von Tris(dichlorboryl)amin mit markiertem Bortribromid ($^i\text{BBr}_3$)

In einem NMR-Röhrchen wurden 257.6 mg (0.99 mmol) $\text{N}(\text{BCl}_2)_3$ in 223.2 mg (2.65 mmol) C_6D_6 gelöst und in der Kälte (0°C) mit 241.1 mg (0.97 mmol) $^i\text{BBr}_3$ versetzt. Das erste ^{11}B -NMR-Spektrum wurde nach 12 min bei Raumtemperatur registriert. Es

zeigt vier Signale bei 46.5 ppm (BCl_3), 45.0 ppm (BrBCl_2), 42.4 ppm (Br_2BCl) und bei 39.6 ppm ($(\text{B})_2\text{N}=\text{BCl}_2$) mit einer Schulter bei 37.9 ppm ($(\text{B})_2\text{N}=\text{BClBr}$). Nach 12 Minuten war der Halogenaustausch bereits vollständig. Das Signal von BBBr_3 (39 ppm) liegt unter dem 39.6 ppm-Peak verborgen. Da die vier Verbindungen $\text{BCl}_n\text{Br}_{3-n}$ untereinander im sich schnell einstellenden Gleichgewicht $\text{BCl}_3 + \text{BBBr}_3 \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{BBr} + \text{Br}_2\text{BCl}$ stehen, ist für den Fall, daß die Intensität der Signale von BCl_3 und Cl_2BBr klein ist, auch die Intensität von Br_2BCl und BBBr_3 klein.

Tabelle 34: Intensitätsverteilung in den ^{11}B -NMR-Spektren in Abhängigkeit von der Zeit. Das 42.4 ppm-Signal wird mit dem Triborylaminsignal integriert, da eine beträchtliche Überlappung zwischen diesen beiden auftritt.

Zeit	BCl_3	Cl_2BBr	ClBBBr_2 , BBBr_3 , $(\text{Cl}_2\text{B})_n$, $\text{N}(\text{BClBr})_{3-n}$
	46.5	45.0	42.4 39.0 39.6 37.9
12 min	1.5	1.8	96.7
17.5 h	1.7	2.0	96.3
10 d	2.9	4.1	93.0
31 d	11.5	13.8	74.7

Die Zunahme der Intensitäten der Brom-chlorborane $\text{BCl}_n\text{Br}_{3-n}$ im Laufe der Zeit (siehe Tabelle 34) belegt den relativ langsamen Austausch von Borylgruppen.

7.5 Experimente zu Kapitel 5

7.5.1 Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen 27, 42 und 88 - 90

Alle zur Röntgenstrukturbestimmung verwendeten Kristalle wurden unter Argon in ein Markröhrchen abgefüllt. Auf einem P3-Syntex-Vierkreisdiffraktometer wurden die Zellparameter bestimmt und die Intensitätsmessungen im ω -Scan-Verfahren durchgeführt. Die Konstanz der Meßbedingungen konnte nach jeweils 28 Messungen an Hand von zwei Kontrollreflexen überprüft werden. Aus den beobachteten systematischen Auslöschungen und der Zahl der Moleküle pro Elementarzelle ergab sich die Raumgruppe ¹³³⁾.

Zur Strukturlösung und Verfeinerung stand das XTL-Programmsystem zur Verfügung. In der Regel führte die beste oder zweitbeste MULTAN-Lösung über die E-Map zu einem guten Strukturvorschlag, wobei stets alle Schwefelatome und oft die Mehrzahl der übrigen Nichtwasserstoff-Atome unmittelbar zu entnehmen waren. Alle Nichtwasserstoffatome wurden zuerst mit isotropen und anschließend mit anisotropen Temperaturfaktoren (B_{ij})*) verfeinert. Nach Konvergenz der R-Werte**) waren in den meisten Fällen über Differenzfouriersynthese die Wasserstoffatome zu lokalisieren. Diese wurden im allgemeinen in ihrer Lage und ihrem isotropen Temperaturfaktor fixiert. Die abschließende Differenzfouriersynthese ließ in keinem Fall auffällige Konturen erkennen.

In Tabelle 35 sind die wichtigen Kenngrößen der einzelnen Bestimmungen zusammengefaßt. Zusätzliche Daten, insbesondere die F_o - F_c -Listen, sind am Institut für Anorganische Chemie der Universität München erhältlich.

zu *): definiert durch
$$\exp \left[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*b^* + 2B_{23}klb^*c^*) \right]$$

zu **):
$$R_1(F) = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$R_2(F) = \frac{\left\{ \sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w(F_o)^2 \right\}^{1/2}}{\left\{ \sum w(F_o)^2 \right\}^{1/2}} \quad \text{mit } w = 1/\sigma(F_o)^2$$

Tabelle 35: Kristall- und Strukturbestimmungsdaten

	$(\text{BrB})_2\text{S}_4 \cdot \text{H}_3\text{C}-\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2 (\underline{42})^{\text{a)}}$
Summenformel	$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{Br}_3\text{N}_2\text{S}_4$
Molmasse $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	421.7
Kristallgröße $[\text{mm}^3]$	$0.3 \times 0.2 \times 0.1$
Zahl der vermessenen Reflexe	2828
Zahl der nach Mittelung und Datenreduktion unabhängigen Reflexe	2407
Als beobachtet eingestuft	1998 ($I > 1.96 \sigma(I)$)
Zahl der verfeinerten Parameter	145
Zellparameter $[\text{pm}, ^\circ]$: a	881.6(13)
b	1195.2(23)
c	1140.8(18)
α	90
β	106.29(11)
γ	90
Zellvolumen $[10^6 \text{ pm}^3]$	1457.2
röntgenographische Dichte $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$	1.92
Absorptionskoeff. μ_{MoK} $[\text{cm}^{-1}]$	64.1
Zahl der Moleküle pro Elementarzelle	4
Raumgruppe	$P2_1/c$
vermessener Bereich (2θ)	$3^\circ < 2\theta < 50^\circ$
abschließende R-Werte: R_1	0.080
R_2	0.091

$C_6H_{12}B_3NS_6$	$C_{21}H_{18}B_3NS_6$	$C_6H_6B_3NS_6$	$C_9H_{11}BN_2S_2$
324.0	509.2	316.9	222.1
$0.3 \times 0.2 \times 0.4$	$0.3 \times 0.3 \times 0.4$	$0.2 \times 0.3 \times 0.5$	$0.5 \times 0.3 \times 0.2$
1339	2877	2467	2057
1255	2266	2316	1817
62 ($I > 1.96\sigma(I)$)	2012 ($I > 1.92\sigma(I)$)	1735 ($I > 1.96\sigma(I)$)	1679 ($I > 1.96\sigma(I)$)
92	319	169	130
1525.1(5)	2439.2(14)	757.1(2)	1270.9(5)
978.4(3)	855.0(3)	996.7(2)	726.2(3)
955.8(2)	2715.8(14)	1019.9(3)	1187.2(6)
90	90	61.49	90
95.28(2)	121.18(4)	77.45(2)	90.87(4)
90	90	83.87(2)	90
1420.2	4845.9	566.2(2)	1095.5(8)
1.51	1.40	1.86	1.35
8.9	5.8	9.6	4.3
4	8	2	4
$C2/c$ ¹⁴⁷⁾	$C2/c$ ¹⁴⁷⁾	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
$2^\circ < 2\theta < 50^\circ$	$2^\circ < 2\theta < 40^\circ$	$2^\circ < 2\theta < 50^\circ$	$2^\circ < 2\theta < 50^\circ$
0.047	0.034	0.045	0.041
0.049	0.039	0.038	0.056

- zu a) Aufgrund des relativ hohen Wertes von $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ war eine empirische Absorptionskorrektur unumgänglich. Sie wurde nach der ω -Scan-Methode durchgeführt. 19 Reflexe, die weitgehend gleichmäßig über $\sin \theta/\lambda$ verteilt waren, wurden in 10° -Schritten um ihren Beugungsvektor gedreht und vermessen.
- zu b) Die drei Methylnwasserstoffatome H131, H132 und H133 konnten nicht lokalisiert werden.
- zu c) Alle H-Atomkoordinaten wurden berechnet, ihre Lage mit fixiertem $B=8.0$ verfeinert und anschließend auch B freigegeben.
- zu d) Aus der E-Karte der zweitbesten MULTAN-Lösung war das CS_2 -Gerüst erkennbar. Nach isotroper Verfeinerung dieser drei Atome und anschließender Fouriersynthese waren alle Schweratome beobachtbar. Ein Reflex wurde wegen Untergrundungleichheit, ein zweiter wegen zu großer Standardabweichung in der Strukturbestimmung nicht berücksichtigt.

Die Koordinaten, die Temperaturfaktoren und die in Kapitel 5 nicht aufgeführten Abstände und Winkel der vermessenen Verbindungen sind in den folgenden Tabellen aufgelistet.

Tabelle 36: Atomparameter von 42 (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x/a	y/b	z/c
N1	0.15111(88)	0.24959(73)	0.06010(56)
N2	0.42350(83)	0.20596(66)	0.15395(61)
B1	0.40441(124)	0.22987(99)	0.26064(88)
B2	0.08737(140)	0.28199(107)	0.14922(91)
B3	0.26913(137)	0.14587(103)	0.09109(83)
C1	0.25749(157)	0.33989(100)	0.04106(84)
C2	0.42828(140)	0.31128(92)	0.09764(89)
C3	0.02389(160)	0.23006(131)	-0.02975(86)
C4	0.56913(127)	0.13962(112)	0.15877(98)
C5	0.28476(144)	0.06572(98)	0.00829(82)
S1	0.35797(36)	0.08797(24)	0.30739(21)
S2	0.18313(33)	0.05342(23)	0.18402(21)
S3	0.24504(34)	0.33851(23)	0.25307(21)
S4	-0.00952(33)	0.14806(29)	0.18108(25)
BR1	-0.40098(15)	0.21570(14)	-0.14396(11)
BR2	-0.09227(17)	0.39382(14)	0.11433(12)
H11	0.21120	0.40719	0.05868
H12	0.26395	0.35156	-0.02702
H21	0.48276	0.35923	0.15413
H22	0.46172	0.29005	0.02991
H31	-0.07455	0.29455	-0.05981
H32	-0.03523	0.15778	-0.02116
H33	0.06950	0.21005	-0.08358
H41	0.57597	0.07098	0.19765
H42	0.66873	0.19806	0.19072
H43	0.57812	0.13052	0.08674
H51	0.36778	0.00036	0.03986
H52	0.17524	0.03544	-0.02439
H53	0.32578	0.10577	-0.04079

Alle H-Atome blieben in den Ortskoordinaten fixiert.

Tabelle 37: Anisotrope Temperaturfaktoren in Verbindung 42.

Atom	B11	B22	B33	B12	B13	B23
N1	3.489	3.575	2.299	0.645	0.086	-0.306
N2	2.554	2.972	4.162	-0.325	1.469	-0.308
B1	2.709	3.036	3.523	-0.279	0.280	-0.493
B2	4.055	3.907	3.123	1.227	0.929	-0.353
B3	3.787	3.380	2.515	-0.155	1.630	-0.176
C1	8.151	3.946	3.321	1.471	2.593	1.328
C2	5.921	2.842	5.014	-0.855	2.497	0.063
C3	7.129	8.229	2.730	1.888	-0.614	-0.604
C4	3.638	5.822	6.203	1.052	1.889	-0.747
C5	5.981	4.002	3.749	0.449	1.496	-1.131
S1	5.366	3.554	3.170	0.376	1.267	0.315
S2	4.388	2.604	4.202	-0.768	1.584	-0.638
S3	5.185	2.833	3.947	0.097	1.706	-1.209
S4	3.344	5.714	5.701	-0.690	1.736	-0.935
BR1	4.506	7.987	6.510	1.315	-0.478	2.501
BR2	6.682	7.362	7.157	4.113	1.736	0.150

Alle H-Atome isotrop mit B=0.0.

Tabelle 38: Atomparameter von 88 (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z
S1	0.07589(5)	0.39924(7)	0.14651(10)
S3	-0.06621(6)	0.89578(7)	0.12290(9)
S2	0.16265(5)	0.67682(8)	0.13033(10)
N	0.00000(0)	0.64529(30)	0.25000(0)
B2	0.00000(0)	0.79577(45)	0.25000(0)
B1	0.05987(22)	0.57970(33)	0.18461(36)
C3	-0.04564(25)	1.05949(32)	0.21276(42)
C1	0.18714(25)	0.40481(36)	0.08967(45)
C2	0.20300(25)	0.54084(37)	0.02345(43)
H31	-0.09851(264)	1.06329(446)	0.27847(449)
H32	-0.06021(266)	1.12586(453)	0.13611(496)
H21	0.16722(270)	0.54168(419)	-0.08685(484)
H22	0.26302(300)	0.54661(459)	0.02169(485)
H11	0.23142(283)	0.38436(431)	0.18922(499)
H12	0.19126(292)	0.34091(454)	0.01830(487)

Tabelle 39: Anisotrope Temperaturfaktoren in Verbindung 88.

Atom	B11	B22	B33	B12	B13	B23
S1	3.23(4)	1.62(3)	4.84(4)	0.24(2)	1.01(3)	-0.37(3)
S3	4.16(4)	1.87(3)	3.87(4)	0.30(3)	-0.40(3)	0.24(3)
S2	3.34(4)	2.55(3)	5.15(5)	-0.59(3)	1.66(3)	-0.21(3)
N	2.59(13)	1.41(11)	3.19(15)	0.00(0)	0.58(12)	0.00(0)
B2	2.60(18)	1.80(15)	2.94(19)	0.00(0)	0.77(16)	0.00(0)
B1	2.57(13)	1.95(11)	2.71(13)	0.07(10)	0.14(11)	0.21(11)
C3	5.14(18)	1.64(10)	4.56(17)	0.62(12)	0.51(14)	0.13(12)
C1	3.77(15)	3.34(15)	5.43(20)	0.88(13)	1.72(15)	-0.31(14)
C2	3.72(16)	3.74(16)	4.95(18)	0.37(13)	1.71(14)	-0.08(14)

Alle H-Atome isotrop mit B=6,0.

Tabelle 40: Atomparameter von 89 (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z
S1	0.11402(5)	0.29427(13)	0.42169(4)
S2	0.05981(5)	0.24559(14)	0.49845(5)
S3	0.13173(5)	0.54642(13)	0.60672(4)
S4	0.22649(6)	0.28494(16)	0.65411(5)
S5	0.24278(5)	0.48919(13)	0.47806(4)
S6	0.29746(5)	0.56257(14)	0.60369(5)
B1	0.12495(21)	0.32459(52)	0.49191(19)
B2	0.17904(20)	0.41125(53)	0.59432(19)
B3	0.23235(21)	0.47360(52)	0.53910(20)
C1	0.04029(17)	0.19319(45)	0.39295(15)
C2	0.01638(18)	0.16905(47)	0.42884(17)
C3	0.15591(17)	0.48228(44)	0.67642(16)
C4	0.20055(19)	0.36280(51)	0.69837(16)
N	0.17893(12)	0.40226(34)	0.53993(11)
C21	-0.04194(20)	0.08698(51)	0.40749(20)
C22	-0.07339(20)	0.02997(55)	0.35236(21)
C12	-0.04976(20)	0.05195(53)	0.31665(19)
C11	0.00760(20)	0.13465(50)	0.33681(18)
C13	-0.08663(30)	-0.02008(84)	0.25661(25)
C41	0.22181(25)	0.31022(65)	0.75429(20)
C42	0.19742(24)	0.37406(60)	0.78515(18)
C32	0.15173(20)	0.49009(52)	0.76333(18)
C31	0.13183(18)	0.54436(49)	0.70857(17)
C33	0.12559(24)	0.56047(70)	0.79813(21)
C5	0.31560(17)	0.59315(42)	0.51434(16)
C6	0.34064(16)	0.62737(43)	0.57196(16)
C61	0.39811(18)	0.71057(47)	0.60323(18)
C62	0.43088(18)	0.75904(44)	0.57674(19)
C52	0.40528(19)	0.72455(51)	0.51909(18)
C51	0.34840(18)	0.64237(51)	0.48756(18)
C63	0.49290(21)	0.84838(53)	0.61052(22)
H21	-0.05579(184)	0.06371(451)	0.43366(169)
H11	0.02569(171)	0.16270(475)	0.31340(157)
H41	0.24945(192)	0.23078(495)	0.76655(166)
H42	0.21221(176)	0.34530(482)	0.82109(162)
H31	0.10397(184)	0.62234(459)	0.69273(163)
H331	0.08501(178)	0.60927(461)	0.77572(164)
H332	0.10199(180)	0.49898(483)	0.80067(169)
H333	0.14874(179)	0.51494(478)	0.83320(176)
H61	0.41800(180)	0.72657(454)	0.64547(164)
H51	0.33163(176)	0.61421(469)	0.44731(161)
H631	0.49694(188)	0.93123(434)	0.59290(167)
H632	0.49781(185)	0.89608(442)	0.64606(167)
H633	0.53038(176)	0.79295(471)	0.61430(159)
H22	-0.11479(0)	-0.03047(0)	0.33816(0)
H52	0.42873(0)	0.76020(0)	0.49841(0)

H22 und H52 blieben in den Ortskoordinaten fixiert.

Tabelle 41: Anisotrope Temperaturfaktoren in Verbindung 89.

Atom	B11	B22	B33	B12	B13	B23
S1	4.09(5)	4.99(6)	3.71(5)	-0.27(5)	2.06(4)	-0.48(5)
S2	4.63(6)	5.96(7)	4.98(6)	-1.62(5)	2.94(5)	-1.00(5)
S3	4.69(5)	4.82(6)	3.65(5)	1.23(5)	2.49(4)	0.84(5)
S4	7.92(8)	7.09(8)	5.48(7)	3.96(7)	4.13(6)	2.61(6)
S5	3.66(5)	4.79(6)	3.59(5)	-0.22(5)	1.99(4)	0.07(4)
S6	4.09(5)	5.85(6)	3.97(5)	-0.97(5)	2.23(4)	-0.89(5)
B1	3.73(22)	3.08(22)	4.18(24)	0.50(19)	2.10(19)	0.60(19)
B2	3.00(21)	3.88(24)	3.52(22)	-0.88(19)	1.44(18)	-0.15(19)
B3	3.65(21)	3.00(22)	3.98(23)	0.57(19)	1.79(19)	0.07(19)
C1	3.64(18)	3.56(20)	3.54(19)	0.30(16)	0.99(16)	-0.22(16)
C2	4.16(20)	3.75(21)	5.14(22)	-0.02(17)	2.25(18)	-0.31(17)
C3	3.53(18)	4.03(20)	3.30(18)	-0.66(16)	1.90(15)	-0.11(16)
C4	5.55(22)	5.33(24)	3.55(20)	0.73(20)	2.46(18)	0.97(18)
N	3.25(14)	3.83(16)	3.30(15)	-0.25(12)	1.86(13)	-0.15(13)
C21	4.68(22)	4.68(24)	7.08(27)	-0.77(19)	2.73(21)	-0.49(21)
C22	4.59(22)	5.58(26)	6.67(28)	-0.60(21)	1.57(21)	-1.26(22)
C12	5.07(23)	5.62(27)	5.02(25)	-0.48(21)	0.68(20)	-1.18(21)
C11	5.61(24)	5.10(24)	4.56(22)	0.45(21)	2.01(20)	-0.09(20)
C13	11.40(44)	12.64(48)	6.19(33)	-4.24(40)	2.63(32)	-2.55(33)
C41	8.98(33)	8.15(33)	5.41(26)	2.85(28)	3.89(25)	2.37(25)
C42	9.02(31)	7.92(32)	3.94(23)	-1.03(28)	3.52(23)	0.82(23)
C32	5.91(23)	5.71(25)	4.26(22)	-1.96(21)	3.17(19)	-0.75(19)
C31	4.86(22)	5.19(24)	4.42(22)	-0.80(19)	2.76(19)	-0.37(19)
C33	8.59(32)	11.75(43)	6.32(29)	-0.44(31)	5.64(27)	0.50(29)
C5	3.48(18)	3.34(19)	4.17(20)	0.46(16)	2.13(16)	0.75(17)
C6	3.15(17)	3.55(20)	4.38(20)	0.26(16)	2.07(16)	0.23(17)
C61	3.84(19)	3.67(20)	5.55(23)	0.06(17)	2.09(18)	-0.00(18)
C62	3.41(19)	3.48(21)	6.94(26)	0.24(17)	2.48(19)	1.01(19)
C52	4.38(21)	5.38(25)	6.43(25)	0.36(19)	3.13(20)	1.49(21)
C51	4.20(20)	5.27(24)	5.20(23)	0.12(19)	2.68(19)	0.70(19)
C63	4.53(22)	5.28(26)	9.51(33)	-1.05(21)	3.28(23)	-0.15(24)

Alle H-Atome isotrop mit B=8.0.

Tabelle 42: Atomparameter von 90 (Standardabweichungen in Klammern).

	x	y	z
N	0.74282(33)	0.19594(25)	0.94044(27)
B1	0.75568(49)	0.06404(38)	0.91525(44)
B2	0.76298(54)	0.34663(39)	0.80528(43)
B3	0.72332(51)	0.18885(39)	0.08733(44)
S1	0.75436(15)	0.86644(9)	0.06168(11)
S2	0.78132(15)	0.07510(10)	0.73050(11)
S3	0.62195(16)	0.42064(11)	0.66534(13)
S4	0.93668(15)	0.48035(11)	0.75773(12)
S5	0.71278(16)	0.01608(10)	0.26637(11)
S6	0.70036(17)	0.35520(11)	0.11677(12)
C1	0.78174(53)	0.78786(36)	0.93981(47)
C2	0.79343(57)	0.87853(40)	0.79420(48)
C3	0.73607(59)	0.59326(39)	0.54880(43)
C4	0.87433(58)	0.61938(37)	0.59027(42)
C5	0.69170(56)	0.10647(44)	0.37730(41)
C6	0.68719(56)	0.25622(43)	0.31146(42)
H1	0.77826(483)	0.68282(398)	0.98763(429)
H2	0.79497(450)	0.84568(375)	0.71657(407)
H3	0.69816(427)	0.65083(368)	0.47051(385)
H4	0.94318(497)	0.70842(414)	0.53312(436)
H5	0.69056(481)	0.04163(395)	0.48539(417)
H6	0.67883(433)	0.31541(361)	0.36006(391)

Tabelle 43: Anisotrope Temperaturfaktoren in Verbindung 90.

Atom	B11	B22	B33	B12	B13	B23
S1	6.60(6)	2.16(3)	4.56(5)	-0.27(3)	-0.97(4)	-0.83(3)
S2	7.52(7)	3.38(4)	4.19(5)	-0.05(4)	-1.46(4)	-1.96(4)
S5	7.77(7)	3.35(4)	3.31(4)	-0.74(4)	-1.48(4)	-0.53(3)
S6	8.89(7)	3.43(4)	4.23(5)	-0.17(4)	-1.26(5)	-2.00(4)
S4	6.40(6)	3.78(4)	4.85(5)	-2.07(4)	-1.09(5)	-0.52(4)
S3	7.30(7)	3.37(4)	5.41(5)	-0.39(4)	-3.37(5)	-0.08(4)
N	3.58(13)	2.39(10)	2.96(12)	-0.26(9)	-0.91(10)	-0.92(9)
B1	2.74(18)	2.54(14)	3.97(19)	-0.05(12)	-0.96(15)	-1.16(14)
B3	3.26(19)	2.70(15)	3.93(19)	-0.25(13)	-0.96(15)	-1.22(14)
B2	4.21(21)	2.69(15)	3.46(18)	-0.02(14)	-0.51(16)	-1.39(14)
C1	6.22(23)	2.64(14)	6.60(23)	-0.05(14)	-1.93(19)	-1.86(15)
C2	7.22(25)	4.03(17)	7.05(25)	0.71(16)	-2.34(20)	-3.64(18)
C5	7.01(25)	5.68(20)	3.48(18)	-1.36(18)	-0.77(17)	-1.66(16)
C6	7.07(25)	6.03(22)	3.91(19)	-0.93(18)	-0.55(17)	-2.91(17)
C4	7.38(24)	2.79(14)	4.20(19)	-1.14(15)	0.63(18)	-0.59(14)
C3	8.96(29)	2.97(15)	4.16(19)	0.11(17)	-1.90(20)	-0.21(14)

Alle H-Atome isotrop: H1 8.00(102)
H2 6.56(89)
H3 6.29(89)
H4 8.10(102)
H5 7.80(101)
H6 6.45(90)

Tabelle 44: Ergänzungen zu den Tabellen 14 und 15:

a) Bindungsabstände (in pm)
b) Bindungswinkel (in °)
in Verbindung 89.

a)	C1 - C11	139.7(6)	C62-C63	150.9(7)
	C5 - C51	139.6(6)	C21-C2	141.4(7)
	C11-C12	140.1(7)	C61-C6	140.0(6)
	C51-C52	138.6(7)	C3 - C31	138.6(6)
	C12-C22	137.4(7)	C31-C32	138.4(6)
	C52-C62	138.4(6)	C32-C33	151.2(8)
	C22-C21	137.1(7)	C32-C42	137.6(7)
	C62-C61	138.7(7)	C42-C41	136.8(8)
	C12-C13	152.6(7)	C41-C4	140.1(6)
b)	S1 - C1 - C11	122.1(3)	C33-C32-C42	121.8(5)
	C11-C1 - C2	120.3(4)	C32-C42-C41	122.4(5)
	S2 - C2 - C21	123.2(3)	C4 - C41-C42	120.1(5)
	C21-C2 - C1	119.1(4)	S4 - C4 - C41	124.0(4)
	C1 - C11-C12	119.8(4)	C41-C4 - C3	113.1(4)
	C2 - C21-C22	120.0(4)	S5 - C5 - C51	123.0(3)
	C11-C12-C13	122.6(5)	C51-C5 - C6	119.2(4)
	C11-C12-C22	119.5(5)	C5 - C6 - C61	120.7(4)
	C13-C12-C22	117.9(5)	S6 - C6 - C61	121.9(3)
	C21-C22-C12	121.4(5)	C5 - C51-C52	119.4(4)
	S3 - C3 - C4	116.5(3)	C51-C52-C62	121.9(4)
	C4 - C3 - C31	120.5(4)	C52-C62-C63	121.3(4)
	C3 - C31-C32	121.4(4)	C52-C62-C61	118.6(4)
	C31-C32-C42	117.4(4)	C61-C62-C63	120.1(4)
	C31-C32-C33	120.8(4)	C6 - C61-C62	120.2(4)

Tabelle 45: Atomparameter von 27 (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z
S1	0.11942(9)	-0.69185(13)	-0.65412(8)
S2	0.25279(7)	-0.61312(11)	-0.44800(7)
N1	0.13435(21)	-0.37314(36)	-0.54181(21)
N2	0.18047(21)	-0.27931(35)	-0.45000(21)
C1	0.06162(32)	-0.27895(54)	-0.61821(30)
C2	0.14201(34)	-0.09230(49)	-0.43022(32)
C3	0.16270(26)	-0.54884(43)	-0.55319(25)
C4	0.31696(27)	-0.32536(48)	-0.28091(27)
C5	0.33332(29)	-0.45146(53)	-0.19318(30)
C6	0.39380(33)	-0.40551(70)	-0.09947(32)
C7	0.43991(33)	-0.23666(82)	-0.09180(33)
C8	0.42625(36)	-0.10812(69)	-0.17705(38)
C9	0.36483(31)	-0.15266(57)	-0.27120(31)
H11	0.05450	-0.34314	-0.68346
H12	0.09010	-0.19481	-0.64565
H13	-0.01355	-0.24300	-0.57481
H21	0.16370	-0.03531	-0.47466
H22	0.17148	-0.06279	-0.36701
H23	0.05625	-0.09536	-0.42077
H5	0.30129	-0.58039	-0.19778
H6	0.40344	-0.49699	-0.03589
H7	0.48328	-0.20314	-0.02308
H8	0.46305	-0.01467	-0.17095
H9	0.35421	-0.05713	-0.33278

Alle H-Atome blieben in den Ortskoordinaten fixiert.

Tabelle 46: Anisotrope Temperaturfaktoren in Verbindung 27.

Atom	B11	B22	B33	B12	B13	B23
S1	5.584	3.468	3.440	-0.122	-1.114	-0.634
S2	4.076	2.768	3.681	0.392	-1.134	0.120
N1	3.181	2.940	2.603	0.355	-0.420	-0.006
N2	3.410	2.658	2.761	0.089	-0.270	-0.279
C1	4.660	4.322	3.495	1.433	-1.171	0.114
C2	5.805	3.023	4.338	0.800	-0.453	-0.644
C3	3.278	2.878	2.700	-0.048	-0.098	0.113
C4	2.934	4.005	2.969	-0.321	-0.163	-0.238
C5	3.530	5.050	3.557	0.006	-0.371	0.235
C6	4.061	7.769	3.492	0.470	-0.729	0.190
C7	3.782	9.608	3.673	-0.416	-0.714	-1.875
C8	4.813	7.350	5.075	-1.973	-0.039	-2.129
C9	4.689	5.076	3.837	-1.457	-0.256	-0.402
B	3.177	3.058	3.064	-0.367	-0.078	0.047

Alle H-Atome isotrop mit B=8.0.

7.5.2 Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Me}_2\text{N-B-TMP}]^+\text{AlBr}_4^-$ (112)

Ein Einkristall der Verbindung 112 wurde unter den gleichen Bedingungen vermessen wie unter 7.5.1 beschrieben. Da sich der Kristall bei Raumtemperatur zersetzte, konnte nur eine kurze und relativ unpräzise Datensammlung durchgeführt werden. Die beste MULTAN-Lösung ließ die vier Bromatome erkennen. Über Differenzfouriersynthese waren alle Nichtwasserstoffatome lokalisierbar. Die BLOCK-Verfeinerung führte zur Konvergenz der R-Werte bei $R_1 = 13.3\%$ und $R_2 = 13.5\%$. Die Strukturparameter waren mit sehr großen Standardabweichungen behaftet.

Aus diesem Grund wurde ein neuer Einkristall auf einem P21-Syntex-Vierkreisdiffraktometer bei -40°C vermessen^{*)}. Die notwendige Absorptionskorrektur wurde nach der ω -Scan-Methode aus technischen Gründen mit nur drei Reflexen bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Kristall- und Strukturbestimmungsdaten enthält Tabelle 47. Das Ergebnis der ersten bei Raumtemperatur durchgeführten Röntgenstrukturanalyse diente bei der zweiten als Strukturvorschlag. Der erste so erzielte R_1 -Wert lag bei 18.6%. Die anschließende anisotrope Verfeinerung aller Atome führte zu $R_1 = 10.8\%$. An fünf der sechs Methylgruppen wurde je ein Peak aus der Differenzfouriersynthese einem H-Atom zugeordnet. Die sechs Methylenwasserstoffe am TMP-Ring und die noch fehlenden H-Atome der Methylgruppen wurden berechnet. Somit konnten 21 der 24 in der Verbindung vorhandenen Wasserstoffatome in der Rechnung berücksichtigt werden. Sie wurden in ihrer Lage und dem isotropen Temperaturfaktor ($B = 4.0$) fixiert. Auf diese Weise konvergierte die Struktur bei $R_1 = 10.4\%$ und $R_2 = 10.5\%$.

zu *): Herrn Riedl und Herrn Dr. U. Schubert von der Technischen Universität München sei dafür sehr herzlich gedankt.

Tabelle 47: Kristall- und Strukturbestimmungsdaten für Verbindung 112.

Summenformel	$C_{11}H_{24}Al_8Br_4N_2$	
Molmasse $\left[\frac{g}{mol}\right]$	541.7	
Kristallgröße $[mm^3]$	$0.2 \times 0.3 \times 0.3$	
Zahl der vermessenen Reflexe	3581	
Zahl der nach Mittelung und Datenreduktion unabhängigen Reflexe	3113	
Als beobachtet eingestuft	1851 ($I > 1.96 \sigma(I)$)	
Zahl der verfeinerten Parameter	172	
Zellparameter $[pm, ^\circ]$: a	bei $-40^\circ C$	bei Raumtemperatur
	767.8(4)	776.6(3)
	b	1456(1)
	1456(1)	1462(1)
	c	1791(1)
	1791(1)	1803(1)
α	90	90
β	97.25(4)	97.60(4)
γ	90	90
Zellvolumen $[10^6 \cdot pm^3]$	1986.2	2030
röntgenographische Dichte $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$	1.81	
Absorptionskoeffizient $\mu_{MoK\alpha} [cm^{-1}]$	86.2	
Zahl der Moleküle pro Elementarzelle	4	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
vermessener Bereich (2θ)	$3 < 2\theta < 48^\circ$	
abschließende R-Werte: R_1	0.104	
R_2	0.105	

Tabelle 48: Atomparameter von 112.

Atom	x	y	z
A1	0.4905(11)	0.4536(6)	0.2177(5)
BR1	0.6236(5)	0.5868(2)	0.2647(2)
BR2	0.6870(4)	0.3371(2)	0.2249(2)
BR3	0.2585(5)	0.4207(2)	0.2819(2)
BR4	0.3927(5)	0.4770(2)	0.0922(2)
B	0.6430(41)	0.2032(22)	0.4383(18)
N1	0.7176(26)	0.2671(15)	0.4814(10)
N2	0.5612(30)	0.1374(16)	0.3874(12)
C1	0.6225(36)	0.2942(18)	0.5464(13)
C11	0.4896(37)	0.2183(21)	0.5585(18)
C12	0.5218(36)	0.3849(18)	0.5275(15)
C2	0.7597(40)	0.3003(22)	0.6188(15)
C3	0.9222(40)	0.3561(21)	0.6060(15)
C4	1.0128(34)	0.3159(18)	0.5426(14)
C5	0.8900(32)	0.3118(16)	0.4692(14)
CS1	0.8584(44)	0.4073(20)	0.4341(14)
CS2	0.9716(36)	0.2504(18)	0.4121(16)
C6	0.5970(38)	0.0369(16)	0.3992(15)
C7	0.4263(36)	0.1593(20)	0.3256(13)
H61	0.5432	-0.0190	0.3590
H71	0.4375	0.1094	0.2813
H121	0.5782	0.4225	0.4761
HS11	0.7662	0.4072	0.4040
H21	0.7960	0.2400	0.6355
H22	0.7050	0.3278	0.6600
H31	1.0035	0.3611	0.6511
H32	0.8866	0.4193	0.5923
H41	1.0534	0.2557	0.5570
H42	1.1148	0.3523	0.5355
H62	0.5558	0.0209	0.4460
H63	0.7206	0.0293	0.4049
H72	0.4425	0.2202	0.3059
H73	0.3109	0.1571	0.3400
H122	0.5317	0.4264	0.5688
H123	0.3992	0.3737	0.5122
HS12	0.9529	0.4262	0.4077
HS13	0.8457	0.4532	0.4718
HS21	0.8985	0.2706	0.3590
HS22	0.9760	0.1879	0.4279
HS23	1.0881	0.2706	0.4065

Alle H-Atome blieben in den Ortskoordinaten fixiert.

Tabelle 49: Anisotrope Temperaturfaktoren in Verbindung 112.

Atom	B11	B22	B33	B12	B13	B23
A1	2.26(45)	1.70(38)	2.33(38)	0.53(34)	1.28(34)	0.78(31)
BR1	4.57(19)	2.48(14)	3.70(15)	-0.91(15)	1.75(14)	-0.79(13)
BR2	3.59(18)	3.01(15)	3.81(15)	0.91(15)	0.93(14)	0.13(13)
BR3	4.96(21)	3.34(17)	5.81(20)	0.11(16)	3.65(17)	0.97(15)
BR4	3.57(18)	3.54(15)	2.91(14)	-0.28(16)	0.53(13)	0.37(13)
B	0.99(158)	1.03(140)	3.45(160)	0.99(127)	-0.14(136)	0.78(134)
N1	1.12(112)	2.96(118)	1.32(95)	-0.11(97)	1.09(87)	-0.82(89)
N2	2.29(129)	2.95(130)	3.47(122)	-1.10(108)	1.81(109)	0.07(102)
C1	3.02(152)	1.56(126)	1.56(118)	-0.07(121)	1.86(116)	-1.49(103)
C11	1.27(141)	3.60(162)	6.30(185)	-2.10(136)	0.86(141)	-0.82(147)
C12	2.47(159)	2.19(149)	3.55(139)	1.65(128)	1.42(131)	0.10(115)
C2	2.93(168)	4.85(178)	2.64(138)	2.43(154)	0.59(133)	-0.16(130)
C3	3.37(174)	3.71(171)	2.57(140)	-1.95(149)	-1.18(134)	-0.48(128)
C4	1.65(133)	2.50(142)	2.34(127)	-0.08(115)	1.68(111)	-0.19(111)
C5	1.53(133)	0.43(115)	2.40(123)	-0.28(100)	0.86(112)	0.72(96)
CS1	5.82(197)	2.41(146)	2.28(130)	-2.17(158)	-0.90(136)	0.41(118)
CS2	1.83(148)	1.84(135)	5.95(168)	-0.94(117)	1.74(137)	-0.82(120)
C6	2.81(151)	0.12(112)	3.39(144)	-0.45(115)	0.81(121)	1.45(104)
C7	2.21(147)	3.45(151)	1.77(116)	-0.08(136)	-1.05(117)	2.06(114)

Alle H-Atome isotrop mit B=4.0.

7.6 Versuche zu Kapitel 6

Die spektroskopischen Daten der Verbindungen sind den Tabellen in Kapitel 6 zu entnehmen.

59. Versuch: Darstellung von Li-TMP

Zu 64 ml einer 1.57 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan (100 mmol) tropft man unter Eiskühlung eine Lösung von 17 ml TMP (100 mmol) in 20 ml Hexan; Zutropfdauer: etwa 30 Minuten. Anschließend wird langsam bis zum Kochen unter Rückfluß erwärmt. Nach etwa 2 Stunden entweicht kein Butan mehr. Die nach dem Abkühlen erhaltene Suspension wird direkt für die Umsetzungen mit Me_2NBBR_2 , Et_2NBBR_2 , $\text{H}_3\text{C-BBR}_2$ und Ph-BBR_2 verwendet.

60. Versuch: Darstellung von Me-B(Br)-TMP

Zur Suspension von 100 mmol LiTMP in Hexan tropft man unter Eiskühlung eine Lösung von 18.6 g (100 mmol) $\text{H}_3\text{C-BBR}_2$ in 20 ml Hexan. Anschließend kocht man zwei Stunden unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird das Unlösliche abgefrittet. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel durch Destillation entfernt. Der Rückstand destilliert bei $95^\circ\text{C}/4$ Torr. Die Ausbeute beträgt nach zweimaliger Destillation 9.8 g (40%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{BBRN}$ (246.0)

ber. C 48.83 H 8.60 N 5.69

gef. C 50.07 H 8.63 N 5.75

61. Versuch: Darstellung von Ph-B(Br)-TMP

Zur Suspension von 100 mmol LiTMP in Hexan tropft man unter Eiskühlung 24.8 g (100 mmol) PhBBR_2 in 20 ml Hexan. Man kocht zwei Stunden unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird der Rück-

stand abgefrittet und das Filtrat eingeeengt. Dabei fällt ein brauner Rückstand an. Durch Sublimation bei $120^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr gelingt es die Substanz vorzureinigen. Im Kühler scheidet sie sich als hellgelber Feststoff ab, der zur vollständigen Reinigung aus Pentan umkristallisiert werden muß. Ausbeute: 17 g (55%).

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{BBrN}$ (308.1)

ber. C 58.48 H 7.53 N 4.55

gef. C 58.19 H 7.64 N 4.65

62. Versuch: Darstellung von $[\text{R}_2\text{N-B-TMP}]^+ \text{AlBr}_4^-$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$)

10 mmol $\text{R}_2\text{N-B(Br)-TMP}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$: 2.75g; $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$: 3.03g) werden in 8 - 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und auf -78°C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden 10 mmol AlBr_3 innerhalb von 10 Minuten in Substanz zugegeben. Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt, um vollständige Abreaktion zu den Produkten zu gewährleisten. Die klare, farblose Lösung wird wieder auf -78°C gekühlt. Dabei scheidet sich in der Regel nach 2 Tagen die farblose kristalline Substanz ab. (Ausbeute: $\text{R} = \text{CH}_3$: 3.36g (62%); $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$: 3.42g (60%)). Hiervon wird die Mutterlauge abdekantiert und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Die Mutterlauge wird auf die Hälfte eingeeengt und wieder gekühlt. Auf diese Weise läßt sich nach zweimaligem Einengen die Ausbeute auf etwa 80% steigern. Beim vollständigen Abziehen des Lösungsmittels von einer Lösung der Substanzen in CH_2Cl_2 erhält man diese als gelbe Öle.

$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$:

$\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{AlBBBr}_4\text{N}_2$ (569.8)

ber. C 27.40 H 4.95 N 4.92 Br 56.09

gef. C 27.22 H 5.02 N 4.61 Br 54.0

Schmelzpunkt: $90 - 95^{\circ}\text{C}$

R = CH_3 :

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{AlBr}_4\text{N}_2$ (541.7)

ber. C 24.39 H 4.47 N 5.17

gef. C 24.10 H 4.63 N 4.97

Schmelzpunkt: 112 - 114°C

Nach Erwärmen auf etwa 5 - 10°C über den Schmelzpunkt zersetzen sich die Substanzen rasch unter Rotfärbung.

Beide Verbindungen lösen sich ausgezeichnet in Methylenchlorid und Chlorbenzol. Beim Kontakt mit unpolaren Lösungsmitteln gehen die Kristalle in Öle über.

Die kristallinen Verbindungen werden an der Luft nur sehr langsam hydrolysiert.

Bei der Umsetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N-B(Cl)-TMP}$ mit AlCl_3 und GaCl_3 in Methylenchlorid erhält man Lösungen des Diethylamino-tetramethylpiperidino-borkations mit AlCl_4^- bzw. GaCl_4^- als Anionen. Diese Salze konnten bisher allerdings nur als in Methylenchlorid extrem gut lösliche, schwach gelbe Öle erhalten werden. Die spektroskopischen Daten, die sich auf das Kation beziehen, entsprechen völlig denen von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N-B-TMP}]^+\text{AlBr}_4^-$.

63. Versuch: Darstellung von $[\text{R-B-TMP}]^+\text{AlBr}_4^-$ (R = CH_3 , Ph)

10 mmol R-B(Br)-TMP werden in 8 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei -78°C innerhalb von 15 Minuten mit 2.67 g (10 mmol) AlBr_3 versetzt. Nach kurzem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurden die Lösungen bei -78°C gelagert. Hierbei schieden sich nach etwa einem Tag farblose Kristalle ab. Die Isolierung der Verbindungen geschah genauso wie bei $\text{R}_2\text{N-B-TMP}^+\text{AlBr}_4^-$. Werden die so erhaltenen Kristalle wieder in CH_2Cl_2 gelöst, so entsprechen die damit erhaltenen spektroskopischen Daten exakt denen, die aus der Reaktionslösung erhalten werden können. Die Kristalle können bei -78°C über Wochen unzersetzt gelagert werden. Bei -30°C sind nach etwa zwei Wochen erste Zersetzungsspuren sichtbar. Nach einigen Stunden bei Raum-

temperatur sind sie in ein rotes Öl, das von einer schwarzen teerartigen Masse durchsetzt ist, zerfallen.



$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{AlBr}_4\text{N}$ (512.7)

ber. C 23.43 H 4.13 N 2.73

gef. C 24.07 H 4.40 N 2.81



$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{AlBr}_4\text{N}$ (574.8)

ber. C 31.35 H 4.03 N 2.44

gef. C 30.83 H 4.39 N 2.25

64. Versuch: Darstellung von $\text{R}_2\text{N-B(X)-TMP}$ mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$,
 $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$

Zur Suspension von 100 mmol LiTMP in Hexan werden unter Eiskühlung 100 mmol $\text{R}_2\text{N-BX}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{X} = \text{Br}$: 21.5 g; $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{X} = \text{Br}$: 24.3 g; $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{X} = \text{Cl}$: 15.4 g) in 20 ml Hexan getropft. Die rotbraune Suspension wird über Nacht rückflußgekocht. Der entstandene Niederschlag wird abgefrittet und das Lösungsmittel bei 45 Torr abgezogen. Durch anschließende Vakuumdestillation erhält man die Produkte als farblose Flüssigkeiten.

Produkt	Siedepunkt/Druck	Ausbeute
$\text{Et}_2\text{N-B(Br)-TMP}$	$80^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr	19.2 g (62%)
$\text{Me}_2\text{N-B(Br)-TMP}$	$68-70^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr	18.9 g (69%)
$\text{Et}_2\text{N-B(Cl)-TMP}$	$77^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr	19.4 g (75%)

	C	H	N
$\text{Et}_2\text{N-B(Br)-TMP}$	ber. 51.52	9.31	9.24
$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{Br}_4\text{N}_2$ (303.1)	gef. 51.02	9.18	9.29

		C	H	N
$\text{Me}_2\text{N}-\text{B}(\text{Br})-\text{TMP}$	ber.	48.08	8.80	10.19
$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{N}_2$ (275.0)	gef.	48.29	8.69	10.40
$\text{Et}_2\text{N}-\text{B}(\text{Cl})-\text{TMP}$	ber.	60.37	10.91	10.83
$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_2$ (258.6)	gef.	60.64	10.70	10.92

65. Versuch: Reaktion von Methylbisdibromid mit Bis(diethylamino)tetramethylpiperidino-bromboran (106)

239.5 mg (0.79 mmol) 106 wurden in einem NMR-Röhrchen in 592.8 mg (6.98 mmol) CH_2Cl_2 gelöst und bei -70°C mit 150.2 mg (0.81 mmol) MeBr_2 versehen. Das unmittelbar nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur registrierte ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte zwei Signale im Flächenverhältnis von 1 : 1 bei 60.0 ppm und bei 29.7 ppm. Im ^1H -Spektrum ließen sich ein Quartett ($J = 7$ Hz) bei 3.39 ppm (4H), ein relativ breites Singulett bei 1.43 ppm (6H), ein Singulett bei 1.23 ppm (12H) und ein Triplett bei 1.09 ppm (6H) ($J = 7$ Hz) beobachten.

66. Versuch: Reaktion von Bortribromid mit Bis(dimethylamino)-tetramethylpiperidino-bromboran (106)

244.9 mg (0.808 mmol) 106 wurden in einem NMR-Röhrchen in 447.2 mg (5.27 mmol) CH_2Cl_2 gelöst und bei -70°C mit 198.3 mg (0.791 mmol) 106 versehen. Das anschließend aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte zwei Signale bei 32.7 ppm ($h1/2 = 400$ Hz) und bei -0.8 ppm ($h1/2 = 30$ Hz). Das ^1H -NMR-Spektrum beinhaltet ein Quartett bei 3.45 ppm (4H), ein breites Singulett bei 1.56 ppm (6H), ein Singulett bei 1.38 ppm (12H) und ein Triplett bei 1.28 ppm (6H). Berechnung der Gleichgewichtskonstanten ($x = \text{Molenbruch}$):

$$-0.8 \text{ ppm} = x_{\text{BBr}_3} \cdot 39 \text{ ppm} + x_{\text{BBr}_4^-} \cdot (-24) \text{ ppm}$$

mit

$$x_{\text{BBr}_4^-} = 1 - x_{\text{BBr}_3} \quad \text{ergibt sich:}$$

$$x_{\text{BBr}_3} = 0.368 \quad \text{und} \quad x_{\text{BBr}_4^-} = 0.632$$

$$K = \left(\frac{x_{\text{BBr}_4^-}}{x_{\text{BBr}_3}} \right)^2 = 1.72^2 = 2.96$$

67. Versuch: Umsetzung von Dimethylamino-tetramethylpiperidino-bromboran (107) mit Aluminiumchlorid (AlCl_3)

221.3 mg (0.805 mmol) 107 wurden in 550.5 mg (6.48 mmol) CH_2Cl_2 gelöst und bei etwa -50°C mit 102.0 mg (0.765 mmol) AlCl_3 versetzt. Das ^{27}Al -Spektrum und die Zuordnung der Signale der bei Raumtemperatur klaren Lösung ist in Abbildung 36 (Abschnitt 6.3.3) zu sehen. Die ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren waren völlig identisch mit denen der Umsetzung von 107 mit AlBr_3 .

Tabelle 50: Berechnete absolute Energiebeträge für H_3C-R -Moleküle

R	E_{H_3C-R} [a.u.]	$E_0 = E_{CH_4} - E_{H_3C-R}$ [a.u.]
H	- 39.72686	0
CH ₃	- 78.30618	38.57932
C ₆ H ₅	-266.47431	226.74745
NH ₂	- 94.01616	54.28930

Tabelle 51: Ergebnisse von Berechnungen an Carbokationen H_2C-R^+

R	$E_{H_2C-R^+}$ [a.u.]	$E_1 = E_{CH_3^+} - E_{H_2C-R^+}$ [a.u.]	E_{stab} [a.u.] ($=E_0 - E_1$)	E_{stab} $\left[\frac{kJ}{mol} \right]$	Gleichung
H	- 38.77948	0	0	0	
CH ₃	- 77.40622	38.62674	-0.04742	-124.5	(6.31)
C ₆ H ₅	-265.64659	226.86711	-0.11966	-314.2	(6.32)
NH ₂	- 93.23484	54.45536	-0.16606	-436.0	(6.33)

Tabelle 52: Ergebnisse von Berechnungen an Borkationen H_2N-B-R^+

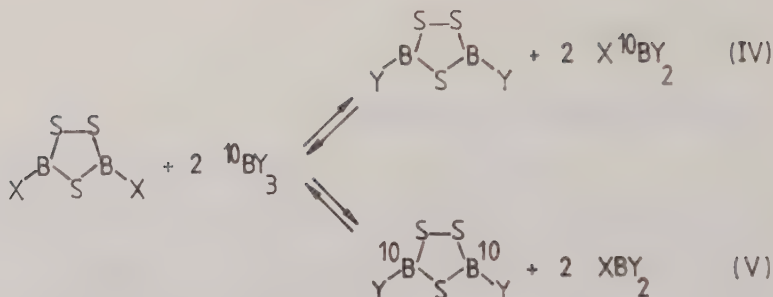
R	$E_{H_2N-B-R^+}$ [a.u.]	$E_1' = E_{H_2N-B-H^+} - E_{H_2N-B-R^+}$ [a.u.]	$E_{Stab} = E_0 - E_1$ [a.u.]	E_{Stab} [a.u.]	E_{Stab} $\left[\frac{kJ}{mol} \right]$	Gleichung
H	-79.62955	0	0	0		
CH ₃	-118.25418	38.62463	-0.04531	-119.0	-119.0	(6.28)
C ₆ H ₅	-306.44877	226.81922	-0.07177	-188.4	-188.4	(6.29)
NH ₂	-134.05474	54.42519	-0.13589	-356.8	-356.8	(6.30)

Tabelle 53: Ergebnisse von Berechnungen an Boranderivaten H_2B-R

R	E_{H_2B-R} [a.u.]	$E_1'' = E_{H_2B-H} - E_{H_2B-R}$ [a.u.]	$E_{Stab} = E_0 - E_1$ [a.u.]	E_{Stab} [a.u.]	E_{Stab} $\left[\frac{kJ}{mol} \right]$	Gleichung
H	-26.07070	0	0	0		
CH ₃	-64.66719	38.59649	-0.01717	-45.1	-45.1	(6.34)
C ₆ H ₅	-252.84219	226.77149	-0.02404	-63.1	-63.1	(6.35)
NH ₂	-80.46590	54.39520	-0.10590	-278.0	-278.0	(6.36)

$$1 \text{ a.u.} = 2625.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

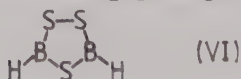
C Zusammenfassung



Die Exoreaktion dominiert, wenn die Substituenten X basischer sind als die Ringschwefelatome, die Endoreaktion, wenn X die Methylgruppe ist.

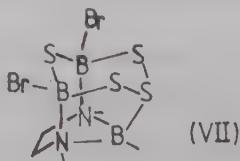
Der endocyclische Borylgruppenaustausch mit Bortribromid ist auch bei anderen Heterocyclen nachweisbar, z.B. bei Derivaten des Dithiaazadiborolidins, Thiadiazadiborolidins, Benzodithia-borols und Dithiaborolans.

Durch Anwendung der aus Substituentenaustauschreaktionen ge-wonnenen Erkenntnisse gelang erstmals der Nachweis des Grund-körpers der Trithiadiborolane (VI) und seine Stabilisierung in Form der beiden Addukte $(\text{HB})_2\text{S}_3 \cdot \text{NMe}_3$ und $(\text{HB})_2\text{S}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$.



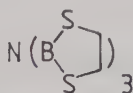
Röntgenstrukturanalyse

Die Strukturanalyse der Verbindung $(\text{BrB})_2\text{S}_4 \cdot \text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2$ (VII) zeigt ein käfigartiges Molekül, in dem ein B_2S_4 -Sechs-ring durch ein Diazaborolidinsystem koordiniert vorliegt:

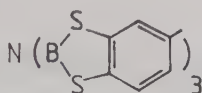


Die Röntgenstrukturanalyse der Triborylamine (VIII, IX, X) zeigt, daß sie im festen Zustand als Diborylamine vorliegen, d.h. nur zwei Boryleinheiten liegen in der NB_3 -Ebene. Die dritte Borylgruppe ist soweit aus dieser Ebene herausgedreht, daß eine $BN-\pi$ -Wechselwirkung vernachlässigt werden kann. Dies äußert sich in einer langen BN -Bindung. Durch Abstandsverkürzung der zugehörigen BS -Bindungen wird dieser Defekt ausgeglichen. Auf diese Weise gelang ein strukturell gestützter Hinweis auf die Existenz von $B-S-\pi$ -Wechselwirkung.

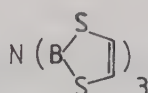
Die Benzodithiaborolyl- und Dithiaborolenylsysteme sind eben gebaut. Im Dithiaborolansystem liegt ein Diederwinkel der $SCCS$ -Einheit von 45° vor.



(VIII)

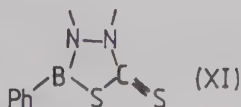


(IX)



(X)

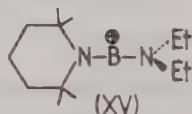
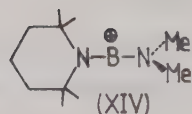
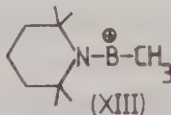
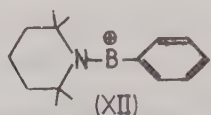
Der Fünfring XI stellt ein nahezu planares BN_2CS -System dar. Der relativ lange CS -Doppelbindungsabstand deutet auf eine teilweise cyclische Konjugation unter Ausbildung eines 6π -systems hin.



(XI)

Borkationen

Durch sterische und elektronische Verhinderung eines nukleophilen Angriffs auf das Boratom konnten folgende Kationen isoliert und charakterisiert werden:



Als Gegenionen dienten AlBr_4^- , AlCl_4^- und GaCl_4^- .

Die elektronische Absättigung des positiven Bors ist in den Ionen XII und XIII schlechter als in XIV und XV. Dadurch erklärt sich ihre höhere Reaktivität.

Die Röntgenstrukturanalyse von $\text{XIV} \cdot \text{AlBr}_4^-$ zeigt einen zum Allensystem analogen Aufbau des Kations. Sie belegt damit die bereits aufgrund von ab initio-Rechnungen vorausgesagte Struktur.

Damit gelang es erstmals, bei Raumtemperatur stabile Verbindungen mit zweifach koordiniertem Bor darzustellen.

Literaturverzeichnis

- 1) Das $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ -Verhältnis schwankt etwa zwischen 3.922 und 4.141 je nach Herkunft des untersuchten Minerals. Die Ursache hierfür liegt im relativ großen Isotopeneffekt des Bors bezüglich physikalischer und chemischer Umwandlungen. So findet man beispielsweise im Meerwasser mit 4.208 bis 4.240 sogar ein noch größeres $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ -Verhältnis. ^{10}B -enthaltende, gelöste Borate werden von Tonmineralien schneller absorbiert als ^{11}B -enthaltende Borate. Auf diese Weise kommt es zu einer Abreicherung von ^{10}B im Meerwasser und einer Anreicherung im Boden^{141,142}.
- 2) A.A.Palko und J.S.Drury, The Chemical Fractionation of Boron Isotopes; Advances in Chemistry Series 89, 40, Am.Chem.Soc., Washington, D.C. 1969.
- 3) J.Odom und R.Schaeffer, Progress in Boron Chemistry 2, 141(1970).
- 4) H.J.Becher und H.T.Baechle, Z.Physik.Chem. 48, 359(1966).
- 5) B.W.Benton und J.M.Miller, Can.J.Chem. 52, 2866(1974).
- 6) J.St.Hartmann und J.M.Miller, Adv.Inorg.Chem.Radiochem. 21, 147(1978).
- 7) T.Taege, Dissertation, Universität München, 1977.
- 8) M.Hillmann, D.J.Mangold und J.Norman, J.Inorg.Nucl.Chem. 24, 1565(1962).
- 9) G.A.Olah, Carbokationen und elektrophile Reaktionen, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1974.
- 10) O.P.Shitov, S.L.Ioffe, V.A.Tortakovskii und S.S.Novikov, Russ.Chem.Rev. 39, 906(1970).
- 11) H.Nöth, Progress in Boron Chemistry 3, 211(1970).
- 12) H.Bürger, C.Forker und J.Goubeau, Monatsh. 96, 597(1965).
- 13) Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Boron Compounds, 1st Supplement, Vol.3; Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1981; S.11 und dort zitierte Literatur.

- 14) E.R.Lory und R.F.Porter, J.Am.Chem.Soc. 93, 6301(1971).
- 15) A.Snelson, High Temp.Sci. 4, 141(1972).
- 16) P.Paetzold, A.Richter, Th.Thijssen und St.Würtenberg, Chem.Ber. 112, 3811(1979).
- 17) J.M.Higashi und R.W.Parry, Vortrag "IMMEBORON IV", Salt Lake City und Snowbird, Utah, USA, 1979.
- 18) U.W.Gerwarth, Z.Naturforsch. 34b, 1094(1979) und dort zitierte Literatur.
- 19) J.B.Robert und H.Weichmann, J.Org.Chem. 43, 3031(1978).
- 20) B.Wrackmeyer, Z.Naturforsch. 34b, 1464(1979).
- 21) A.G.Davies, P.G.Harrison, J.D.Kennedy, T.N.Mitchel, R.J.Puddephat und W.McFarlane, J.Chem.Soc.(C) 1969, 1136.
- 22) H.Nöth und T.Taege, Z.Naturforsch. 34b, 135(1979).
- 23) von F.Bachmann entwickelt.
- 24) H.Fußstetter, H.Nöth, K.Peters, H.G.v.Schnering und J.C.Huffman, Chem.Ber. 113, 3881(1980).
- 25) F.Zettler, H.Hess, W.Siebert und R.Full, Z.Anorg.Allg. Chem. 420, 285(1976).
- 26) G.Schmid, Univ.Essen, Deutsche Borchemikertagung, 1980.
- 27) H.Pommerening, Dissertation, Universität München, 1980.
- 28) H.Fußstetter, Dissertation, Universität München, 1977.
- 29) H.Hess, Z.Krist. 118, 361(1963).
- 30) D.Nölle, Dissertation, Universität München, 1975.
- 31) H.Fußstetter, H.Nöth und W.Winterstein, Chem.Ber. 110, 1931(1977).
- 32) H.G.Köhn und A.Meller, Z.Naturforsch. 35b, 447(1980).
- 33) H.Steinberg und R.J.Brotherton, Organoboron Chemistry 2, 217, 281ff (1966); Interscience Publishers, J.Wiley and Sons, New York.
- 34) H.Nöth und W.Winterstein, Chem.Ber. 111, 2469(1978).

- 50) H.Nöth und B.Wrackmeyer, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds", Vol. 14 der Reihe "NMR, Principles and Progress", Herausgeber: P.Diehl, E.Fluck und R.Kosfeld, Springer Verlag, Heidelberg 1978.
- 51) R.Köster und G.Seidel, Liebigs Ann. Chem. 1977, 1837.
- 52) H.Nöth, W.Reichenbach und W.Winterstein, Chem.Ber. 110, 2158(1977).
- 53) K.Barlos, Dissertation, Universität München, 1977.
- 54) W.Winterstein, Dissertation, Universität München, 1977.
- 55) E.Wiberg und W.Sturm, Angew.Chem. 67, 483(1958).
- 56) M.Schmidt und W.Siebert, Chem.Ber. 102, 2752(1969).
- 57) R.G.Pearson, J.Am.Chem.Soc. 85, 3533(1963).
- 58) B.Z.Egan, S.G.Shore und J.E.Bonnell, Inorg.Chem. 3, 1024(1964).
- 59) G.E.McAhran und S.G.Shore, Inorg.Chem. 5, 2044(1966).
- 60) P.A.McCusker, G.F.Hennion und E.C.Ashby, J.Am.Chem.Soc. 79, 5192(1957).
- 61) W.Haubold, A.Gemmler und U.Kraatz, Z.Naturforsch. 33b, 140(1978).
- 62) R.Köster und M.A.Grassberger, Liebigs Ann. Chem. 719, 169(1968).
- 63) T.Gasparis, H.Nöth und W.Storch, Angew.Chem. 91, 357(1979).
- 64) H.L.Morris, N.I.Kulevsky, M.Tamres und S.Searles, Inorg.Chem. 5, 124(1966).
- 65) B.Krebs und H.Dierks, Acta Crystallogr. A31, S66(1975).
- 66) H.Vahrenkamp, J.Organomet.Chem. 28, 181(1971).
- 67) R.E.Sacher, W.Siebert, J.Nakovich und F.A.Miller, J.Raman Spectry. 1, 285(1973).
- 68) J.Kroner, D.Nölle und H.Nöth, Z.Naturforsch. 28b, 416(1973).
- 69) F.Davidson und J.W.Wilson, J.Organomet.Chem. 204, 147(1981).
- 70) R.H.Neilson und R.L.Wells, Inorg.Chem. 16, 7(1977).

- 71) J.Donohue, The Structure of the Elements, J.Wiley, New York, 1974.
- 72) H.M.Seip, R.Seip und W.Siebert, Acta Chem.Scand. 27, 15(1973)
- 73) M.F.Lappert und G.Srivastava, Proc.Chem.Soc.(London), 120(1964).
- 74) H.Nöth, R.Staudigl und W.Storch, Chem.Ber., im Druck.
- 75) G.J.Bullen und P.R.Mallinson, J.Chem.Soc.(A) 1970, 2213.
- 76) A.G.Robiette, G.M.Sheldrick und W.S.Sheldrick, J.Mol.Struct. 5, 423(1970).
- 77) Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Spec.Publ.No.18, Chemical Society London, 1965.
- 78) B.Bak, D.Christensen, J.Rastrup-Andersen und E.Tannenbaum, J.Chem.Phys. 25, 892(1956).
- 79) R.Goetze und H.Nöth, Z.Naturforsch. 35b, 1212(1980).
- 80) H.Nöth und R.Ullmann, Chem.Ber. 108, 3125(1975).
- 81) G.A.Jeffrey und R.Shiono, Acta Crystallogr. 12, 447(1959).
- 82) P.J.Wheatley, Acta Crystallogr. 6, 369(1953).
- 83) N.R.Kunchur und M.R.Truter, J.Chem.Soc. 1958, 2551.
- 84) K.Brendhaugen, E.Wisløff Nilssen und H.M.Seip, Acta Chem.Scand. 27, 2965(1973).
- 85) S.Lindøy, H.M.Seip und R.Seip, Acta Chem.Scand. A30, 54(1976).
- 86) R.Johansen, E.Wisløff Nilssen, H.M.Seip und W.Siebert, Acta Chem.Scand. 27, 3015(1973).
- 87) R.Johansen, H.M.Seip und W.Siebert, Acta Chem.Scand. A29, 644(1975).
- 88) W.Schwarz, H.D.Hausen, H.Hess, J.Mandt, W.Schmelzer und B.Krebs, Acta Crystallogr.B 29, 2029(1973).
- 89) W.Schwarz, H.D.Hausen und H.Hess, Z.Naturforsch. 29b, 596(1974).
- 90) H.Diercks und B.Krebs, Angew.Chem. 89, 327(1977).

- 91) A.Almenningen, H.M.Seip und P.Vassbotn, Acta Chem.Scand. 27, 21(1973).
- 92) B.Krebs und H.-U.Hürter, Angew.Chem. 92, 479(1980).
- 93) W.Siebert, R.Full, J.Edwin, K.Kinberger und C.Krüger, J.Organomet.Chem. 131, 1(1977).
- 94) H.Nöth, H.Fußstetter, H.Pommerening und T.Taeger, Chem.Ber. 113, 342(1980).
- 95) a) C.W.Makosky, G.E.Galloway und G.E.Ryschkewitsch, Inorg.Chem. 6, 1972(1967).
b) M.A.Mathur und G.E.Ryschkewitsch, Inorg.Chem. 19, 887(1980); Inorg.Chem. 19, 3054(1980).
c) L.Banford und G.E.Coates, J.Chem.Soc. 1964, 3564.
- 96) a) A.T.Balaban, E.Barabas und A.Arsene, Tetrahedron Letters 38, 2721(1964).
b) A.T.Balaban, A.Arsene, I.Bally, A.Barabas, M.Paraschiv und E.Romas, Tetrahedron Letters 44, 3917(1965).
- 97) J.M.Davidson und C.M.French, J.Chem.Soc. 1958, 114.
- 98) R.Köster und H.G.Willemsen, Liebigs Ann. 1974, 1843.
- 99) O.J.Scherer und N.Kuhn, Angew.Chem. 86, 899(1974).
- 100) E.Niecke und W.Flick, Angew.Chem. 85, 586(1973).
- 101) J.L.Atwood und G.D.Stucky, J.Am.Chem.Soc. 91, 4426(1969).
- 102) M.F.Lappert, M.J.Slade, J.L.Atwood und M.J.Zaworotko, J.C.S.Chem.Comm., 621(1980).
- 103) F.A.Davies, I.J.Turchi und D.N.Greely, J.Org.Chem. 36, 1300(1971).
- 104) M.Kämper, Dissertation, Universität München, 1968.
- 105) H.K.Hofmeister und J.R.Wazer, J.Inorg.Nucl.Chem. 26, 1209(1964).
- 106) G.Davidson und St.Phillips, J.Chem.Soc.Dalton 1981, 306.
- 107) O.J.Scherer und N.Kuhn, Chem.Ber. 107, 2123(1974).
- 108) L.J.Bellamy, Infrared Spectra of Complex Molecules, Methuen, London, 2nd edn., 1958.

- 109) S.Otsuka, A.Nakamura und T.Yoshida, J.Organomet.Chem. 7, 339(1967).
- 110) J.H.Wotiz und D.E.Mancuso, J.Org.Chem. 22, 207(1957).
- 111) B.Samuel und K.Wade, J.Chem.Soc.(A) 1969, 1742.
- 112) J.R.Jennings, I.Pattison, C.Summerford, K.Wade und B.B.Wyatt, J.C.S.Chem.Comm., 250(1968).
- 113) C.Summerford, K.Wade und B.K.Wyatt, J.C.S.Chem.Comm., 61(1969).
- 114) Chr.Reichardt, Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1969.
- 115) K.M.Harmon und F.E.Cummings, J.Am.Chem.Soc. 84, 1751(1962).
- 116) H.Günther, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, S.246.
- 117) R.G.Kidd und D.R.Truxax, J.Am.Chem.Soc. 90, 6867(1968).
- 118) G.A.Olah, G.K.Prakash und T.Nakajima, Angew.Chem. 92, 838(1980).
- 119) D.F.Edwin, Org.Magn.Reson. 12, 499(1979).
- 120) G.A.Olah und P.W.Westermann, J.Am.Chem.Soc. 95, 3706(1973).
- 121) H.Nöth und H.Vahrenkamp, J.Organomet.Chem. 12, 23(1968).
- 122) ¹³C-Data Bank, Vol.1, Bruker (1976).
- 123) G.A.Olah und A.M.White, J.Am.Chem.Soc. 91, 5801(1969).
- 124) G.E.Ryschkewitsch und J.W.Wiggins, J.Am.Chem.Soc. 92, 1790(1970).
- 125) E.U.Würthwein, Angew.Chem. 93, 110(1981).
- 126) a) P.Boer, J.Am.Chem.Soc. 88, 1572(1966).
b) P.Boer, J.Am.Chem.Soc. 90, 6706(1968).
- 127) A.H.Clark und A.Haaland, Acta Chem.Scand. 24, 3024(1970).
- 128) G.J.Bullen, J.Chem.Soc.Dalton 1973, 858.
- 129) W.R.Chakrabarty, C.C.Thompson und W.S.Brey, Inorg.Chem. 6, 518(1967).
- 130) H.Nöth und B.Wrackmeyer, Chem.Ber. 106, 1145(1973).

- 131) H.Nöth und P.Fritz, Z.Anorg.Allg.Chem. 322, 297(1963).
- 132) H.Nöth und H.Vahrenkamp, J.Organomet.Chem. 11, 399(1968).
- 133) International Tables for X-ray Crystallography,
Kynoch Press, Birmingham, GB,1973.
- 134) H.Nöth und S.Lukas, Chem.Ber. 95, 1505(1962).
- 135) R.J.Brotherton, A.L.McCloskey, L.L.Petterson und
H.Steinberg, J.Am.Chem.Soc. 82, 6242(1960).
- 136) N.N.Greenwood und J.Walker, J.Chem.Soc.(A) 1967, 959.
- 137) H.Nöth und R.Staudigl, Chem.Ber. 111, 3280(1978).
- 138) H.Nöth, R.Staudigl und T.Taege, Chem.Ber. 114, 1157(1981).
- 139) W.J.Hehre, R.D.Ditchfield, L.Radom und J.A.Pople,
J.Am.Chem.Soc. 92, 4796(1970).
- 140) K.Hensen und K.P.Messer, Theoret.Chim.Acta 9, 17(1967).
- 141) M.Shima, Geochim.Cosmochim.Acta 27(8), 911(1963).
- 142) H.P.Schwarcz, E.K.Agyei, C.C.McMullen, Earth Planet.
Sci.Letters 6, 1(1969).
- 143) F.A.Davies, M.J.S.Dewar und R.Jones, J.Am.Chem.Soc. 90,
706(1968).
- 144) H.C.Brown und E.Negishi, Tetrahedron 33, 2331(1977).
- 145) a) R.Hoffmann, Advan.Chem.Ser. 42, 78(1964).
b) C.Aslangul, A.Veillard und F.Galleis, Theoret.Chim.
Acta 23, 211(1971).
- 146) G.W.Bushnell und G.A.Rivett, Can.J.Chem. 55, 3294(1977).
- 147) Aufgrund der Auslöschungsregeln käme die Raumgruppe
Cc ebenfalls in Frage. Wegen der sehr guten erreich-
ten R-Faktoren in der Raumgruppe C2/c wurde diese
Möglichkeit jedoch nicht weiter verfolgt.

DANK

Alle Mitglieder des Arbeitskreises waren ständig zu Diskussionen und Hilfen jeder Art bereit. Insbesondere Herr Dr. B. Wrackmeyer gab mir viele sehr wertvolle Anregungen und Hinweise. Ohne die von Herrn F. Bachmann ausgearbeiteten Programme MASPEC und MASFIT hätte die Auswertung der Massenspektren ein Vielfaches an Zeit beansprucht. Herr Dr. H. Fußstetter hat mir beim Erlernen der Röntgenstrukturanalyse außerordentlich große Hilfe geleistet. Die theoretisch-chemischen Berechnungen an den Borkationen wurden von Herrn Dr. H.-U. Wagner ausgeführt. Sie trugen Wesentliches zum Verständnis dieser Verbindungsklasse bei.

Die Aufnahme vieler NMR-Spektren besorgten Frl. H. Bauer, Frl. Eichin, Frau Jontczak, die Herren Dr. W. Biffar, Dr. H.-P. Pommerening, R. Rurländer und Dr. B. Wrackmeyer. Die Massenspektren registrierte Frau D. Ewald, die IR-Spektren Frau Hanatschek. Die Elementaranalysen wurden von Frl. I. Huber, Frl. B. Kellner, Frau Moser und Herrn Schönauer durchgeführt.

Im Rahmen ihrer Fortgeschrittenenausbildung unterstützten mich Frl. M. Fässler, Frl. D. Neumeier sowie die Herren R. Brückner, A. D. Schlüter, B. Rasthofer, B. Glaser und S. Weber.

Frl. R. Wagner half bei präparativen und röntgenstrukturanalytischen Arbeiten in gekonnter und engagierter Weise. Die Zeichnungen dieser Arbeit wurden von meiner Frau Brigitte angefertigt, das "Tippen" übernahmen freundlicherweise meine Geschwister Gertraud und Reinhold Staudigl.

Allen, die auf ihre Art zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben, sei an dieser Stelle sehr herzlich gedankt.

Lebenslauf

18. Juni 1954 in Neufahrn bei Freising geboren

Eltern: Martin Staudigl, Kraftfahrer
Frieda Staudigl, geb. Huber

September 1960 Eintritt in die Volksschule Neufahrn.

September 1964 Übertritt in das Bundesgymnasium Feld-
kirch/Österreich. Während dieser Zeit
wohnhaft im Knabenseminar Xaveriushaus
in Feldkirch.

September 1968 Wechsel in das Josef-Hofmiller-Gymnasium
Freising.

Juni 1973 Reifeprüfung im mathematisch-naturwissen-
schaftlichen Zweig des Josef-Hofmiller-
Gymnasiums.

November 1973 Beginn des Studiums der Chemie an der
Ludwig-Maximilians-Universität in München.

29. April 1976 Diplom-Vorprüfung in Chemie.

15. Dezember 1977 Ablegen der Diplomchemiker-Hauptprüfung.

Februar bis August 1978 Diplomarbeit bei Prof. Dr. H. Nöth im
Institut für Anorg. Chemie der Universität.

September 1978 Doktorarbeit unter gleicher Anleitung.
bis Mai 1981

Seit 1. September 1978 Verwalter einer wissenschaftlichen
Assistentenstelle

Seit 15. März 1974 verheiratet mit Brigitte Staudigl, geb.
Vollmerhaus.
Kinder: Bettina (6 Jahre) und Michael
(1 Jahr)

